Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Incorporação de argilas pilarizadas, zeólitas e substâncias húmicas em fertilizantes
fosfatados para controle da solubilidade no solo

Ana Paula Bettoni Teles

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2018

Ana Paula Bettoni Teles
Engenheira Agrônoma

Incorporação de argilas pilarizadas, zeólitas e substâncias húmicas em fertilizantes
fosfatados para controle da solubilidade no solo

Orientador:
Prof. Dr. **PAULO SERGIO PAVINATO**

Tese apresentada para obtenção do título Doutora em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Teles, Ana Paula Bettoni

Incorporação de argilas pilarizadas, zeólitas e substâncias húmicas em fertilizantes fosfatados para controle da solubilidade no solo / Ana Paula Bettoni Teles. - - Piracicaba, 2018.

149 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Fosfatos naturais 2. Adubação 3. Fósforo 4. Solubilização I. Título

DEDICO

Á minha família, por todo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, a quem busquei para manter-me tranquila e acreditando que no fim dessa jornada tudo daria certo.

Aos meus pais, Luiz e Maria. À eles eu agradeço por tudo. À eles devo a vida, devo a pessoa que me tornei, devo a educação que tive, devo tudo. Eles sempre estiveram presentes, mesmo quando a distância nos separava fisicamente, sempre me ouviram, me aconselharam e, acima de tudo, sempre me encorajaram a lutar para alcançar os meus objetivos, não me deixaram desistir.

Aos meus irmãos, João Paulo e Luiz Alberto, aos meus sobrinhos, Helena Luiza, Caio Luiz, Lívia, Maria Helena e Caique, e as minhas cunhadas, Naine e Mara, por me darem a certeza que eu nunca estarei sozinha e por sempre alegrarem a minha vida.

Ao meu orientador, Prof.^o Dr. Paulo Sergio Pavinato por me passar parte dos seus conhecimentos, por sua paciência e, principalmente, por todo o suporte fornecido durante elaboração e condução desse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo que foi indispensável para concretização deste trabalho.

À Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, por me darem essa grande oportunidade, me selecionando para o doutorado em meio a tantas outras opções.

Ao meu namorado, André Sanches, pela parceria, compreensão, apoio, paciência, carinho e, principalmente, por estar comigo em todos os momentos.

Aos meus amigos mais próximos, que foram meus companheiros de sala e de casa, Lucas, Marta, Marcos e Aline, por compartilharem diariamente comigo as alegrias e tristezas dessa longa caminhada.

Aos colegas do grupo de pesquisa, Valdevan, Wil, Ioná, Thaís, Mayara e Amin, que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica e estagiários, Karine, Panhoca, Dragão, Mainha, Mathaus e Adrielle, por colaborarem na condução do projeto.

À todos os colegas do programa de Solos e Nutrição de Plantas e também aos demais colegas que tive o prazer de conhecer, conviver, dividir experiências, churrascos e happy hours,

em especial aos mais próximos Ellen, Julio, Janine, Rafaela, Lilian, Renata, Letícia, Glêvia, Alexys, Eloá, Luciana, Hugo, Aijânio, Clécia, entre tantos outros.

Aos moradores e agregados da república Xibiu, Sã, Damasco, Rafel, Augusto, Henrique, Gustavo, Antonio, Karina, Fernanda, Ana Julia, Thiago e Thyerry, que entre churracos, pizzas, cervejadas, almoços de domingo e conversas fiadas tornaram esse período mais alegre.

Às minhas colegas de república, Fernanda e Débora, pela boa convivência e por dividirem comigo as responsabilidades de administrar uma casa.

Aos colegas Fabio Coutinho e Marco Antonio pela ajuda e dicas valiosas que foram fundamentais para execução desse trabalho.

À todos os professores do programa de Solos e Nutrição de Plantas e do departamento de Solos, pelos exemplos e conhecimentos transmitidos.

Aos professores Antonio Carlos de Azevedo, Rafael Otto e Marcos Kamogawa pelas contribuições valiosas dadas durante o exame de qualificação.

À todos os funcionários da ESALQ, entre eles: as faxineiras responsáveis pela limpeza e organização; os técnicos responsáveis pelos laboratórios; as secretárias responsáveis pelas burocracias necessárias; o Moisés responsável por reparos e manutenções dos prédios do solos; o seu Luis que cuida dos jardins; o Zé da recepção de amostras; o pessoal do Rucas responsável pela nossa alimentação; o pessoal da vigilância, responsável pela nossa segurança. Enfim, agradeço à todos aqueles que fazem com que seja possível e agradável nosso dia a dia dentro da ESALQ.

Aos professores responsáveis pelos laboratórios pelos quais passei, Marcos Kamogawa, Antonio Azevedo, Thiago Osório, Luiz Alleoni, José Lavres e Takashi Muraoka, agradeço por abrirem suas portas para que eu pudesse realizar minhas análises.

Enfim, meu muito obrigada à todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho!

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO	11
REFERÊNCIAS	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. IMPORTÂNCIA DO P PARA AS PLANTAS	17
2.2. DINÂMICA DO P NOS SOLOS	19
2.3. IMPORTÂNCIA DA ADUBAÇÃO FOSFATADA NOS SOLOS TROPICAIS	21
2.4. ROCHAS FOSFATADAS: PERSPECTIVA DE RESERVAS FUTURAS	23
2.5. PRODUÇÃO E USO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS NO BRASIL	25
2.6. FONTES ALTERNATIVAS DE FERTILIZANTES FOSFATADOS	27
2.7. ARGILAS PILARIZADAS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES	30
2.8. ZEÓLITAS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES	33
2.9. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES	36
REFERÊNCIAS	40
3. INCORPORAÇÃO DE ARGILAS PILARIZADAS OU ZEOLITAS EM FERTILIZANTES FOSFATADOS PARCIALMENTE ACIDULADOS	51
RESUMO	51
ABSTRACT	51
3.1. INTRODUÇÃO	52
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	54
3.2.1. Preparo e caracterização dos fertilizantes	54
3.2.1.1. Produção dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados aditivados com argilas pilarizadas (APs)	54
3.2.1.2. Produção dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados aditivados com zeólitas	57
3.2.1.3. Difratometria de raios X	58
3.2.2. Difusão e disponibilidade do P proveniente dos fertilizantes	59
3.2.2.1. Atributos avaliados	62
3.2.3. Avaliação da solubilidade dos fertilizantes no solo	64
3.2.3.1. Montagem das colunas de solubilização dos fertilizantes	66
3.2.3.2. Fracionamento de P	68
3.2.4. Avaliação da eficiência agrônômica dos fertilizantes fosfatados	68
3.2.5. Análises Estatísticas	70
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.3.1. Difratometria de raios X dos fertilizantes	70
3.3.2. Difusão do P e mudança no pH do solo	73
3.3.2.1. Mudança no pH do solo	73
3.3.2.2. Difusão do fósforo disponível (P resina)	76
3.3.2.3. Fósforo total	78
3.3.3. Solubilização dos fertilizantes no solo	82

3.3.3.1. Potencial de lixiviação	82
3.3.3.2. Frações de P acumuladas no perfil do solo	85
3.3.4. Eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados	89
CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	94
4. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E SEUS EFEITOS NA SOLUBILIZAÇÃO DE FOSFATOS NATURAIS	101
RESUMO	101
ABSTRACT	101
4.1. INTRODUÇÃO	102
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	103
4.2.1. Preparo e caracterização dos fertilizantes	103
4.2.2. Difusão e disponibilidade do P proveniente dos fertilizantes	105
4.2.2.1. Atributos avaliados	106
4.2.3. Avaliação da solubilidade dos fertilizantes no solo	107
4.2.3.1. Montagem das colunas de solubilização dos fertilizantes	107
4.2.3.2. Fracionamento de P do solo	108
4.2.4. Avaliação da eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados	109
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.3.1. Difractometria de raios X	111
4.3.2. Difusão do P no solo em função das fontes fosfatadas e SHs	113
4.3.2.1. Mudanças no pH do solo	113
4.3.2.2. Fósforo disponível (P-resina)	115
4.3.2.3. Fósforo Total	118
4.3.3. Solubilização dos fertilizantes fosfatados no solo	121
4.3.3.1. Potencial de lixiviação	121
4.3.3.2. Frações de P acumuladas no perfil do solo	122
4.3.4. Eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados	129
CONCLUSÕES	132
REFERÊNCIAS	133
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
APÊNDICES	141

RESUMO

Incorporação de argilas pilarizadas, zeólitas e substâncias húmicas em fertilizantes fosfatados para controle da solubilidade no solo

A baixa disponibilidade de fósforo (P) na maioria dos solos brasileiros faz com que a produção agrícola seja altamente dependente do uso de fertilizantes fosfatados, os quais geralmente apresentam baixa eficiência agronômica em solos tropicais. Esses fertilizantes são produzidos a partir das rochas apatíticas, um recurso natural não renovável. Em função disso, cientistas alertam para a possibilidade das reservas chegarem ao fim em breve. Diante dessa preocupação, tem-se aumentado a procura por fertilizantes de maior eficiência. Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir fertilizantes fosfatados mais eficientes que os atuais solúveis presentes no mercado. Para tanto, foram conduzidos dois estudos; o primeiro avaliou a eficiência agronômica de 12 novos fosfatos obtidos a partir da acidulação parcial (25 e 50% da acidulação total) de fosfatos naturais (FNs) de Araxá (FNA), de Bayóvar (FNB) e de Marrocos (FNM) contendo argilas pilarizadas ou zeólitas na sua formulação, por meio de avaliação de difusão, de solubilização e de cultivo de milho. A incubação em placas de petri por cinco semanas avaliou a difusão e disponibilidade do P proveniente dos novos produtos em solo arenoso e com baixo teor inicial de P. O solo foi amostrado com anéis concêntricos a partir do grânulo aplicado no centro da placa. Independentemente do fertilizante avaliado, a maior parte do P permaneceu no próprio grânulo ou na região próxima a ele, sendo que nenhum dos produtos resultou em maior difusão e disponibilidade de P quando comparados ao superfosfato triplo (SPT). A solubilidade dos fertilizantes foi avaliada em colunas de lixiviação em solo de textura média durante 60 dias, sendo periodicamente coletada solução percolada e amostrado o solo em camadas no final. Foi detectado a presença de P na solução percolada em todos os tratamentos, a exceção dos FNs puros e do controle. Os maiores teores de P percolado no perfil foram com SPT, seguido dos fosfatos reativos (FNB e FNM) com 50% de acidulação contendo zeólitas na formulação. Todos os fertilizantes aumentaram os teores de P lábil e moderadamente lábil no perfil do solo. No experimento de casa de vegetação avaliou-se a eficiência agronômica relativa (EAR) dos fertilizantes, durante 45 dias de cultivo de milho. As fontes produzidas a partir dos fosfatos reativos (FNB e FNM) com 50% de acidulação foram as que se mostraram mais promissoras, com EAR maior que 74% quando comparadas com o SPT. No segundo estudo avaliou-se a difusão e solubilidade de nove produtos, sendo três FNs (FNA, FNB e FNM) misturados a três proporções de substâncias húmicas - SHs (2,5; 5 e 10% (m/m)). Devido a pouca variação observada entre os FNs em ensaios laboratoriais (similares ao estudo um), no cultivo do milho foi avaliado apenas o efeito da associação do FN de Marrocos (FNM) com as SHs. Os resultados comprovaram que a associação dos FNs com as SHs não é uma alternativa viável, devido aos baixos índices de difusão e solubilização e a baixa EAR dessas fontes na produção do milho.

Palavras-chave: Fosfatos naturais; Adubação; Fósforo; Solubilização no solo

ABSTRACT

Incorporation of pillarized clays, zeolites and humic substances in phosphate fertilizers to control the solubility in the soil

The low availability of phosphorus (P) in most Brazilian soils makes agricultural production highly dependent on the use of phosphate fertilizers, which generally presents low agronomic efficiency in tropical soils. These fertilizers are produced from apatite rocks, a natural non-renewable resource. As a result, scientists warn of the possibility that the reserves will come to an end soon. Concerning about that, there is increased demand for more efficiently fertilizers. Thus, this work aimed to produce phosphate fertilizers more efficient than the solubles ones currently on the market. Therefore, two studies were conducted; the first evaluated the agronomic efficiency of 12 new phosphates obtained from partial acidulation (25 and 50% of total acidulation) of rocks phosphates (RPs) from Araxá (RPA), Bayóvar (RPB) and Morocco (RPM) containing pillarized clays or zeolites in their formulation, by means of evaluating the diffusion, solubilization and corn cultivation. The incubation in petri dishes for five weeks evaluated the diffusion and availability of the P coming from the new products in sandy soil with low initial P content. The soil was sampled with concentric rings from the granule which was applied in the center of the petri dishes. Regardless of the fertilizer, most of the P remained in the granule itself or in the region close to it, and none of the products resulted in greater diffusion and availability of P when compared to triple superphosphate (TSP). The solubility of the fertilizers was evaluated in leaching columns in medium texture soil for 60 days, being periodically collected the solution percolated in the column and it was sampled the soil by layers in the end. The presence of P in percolated solution was detected in all treatments, except for the pure RPs and control. The highest levels of P percolated in the profile were with TSP, followed by the reactive phosphates (RPB and RPM) with 50% of acidification containing zeolites in the formulation. All fertilizers increased the levels of labile and moderately labile P in the soil profile. In the greenhouse experiment the relative agronomic efficiency (RAS) of the fertilizers was evaluated during 45 days of corn cultivation. The sources produced from the reactive phosphates (RPB and RPM) with 50% of acidulation were the most promising, with a RAS greater than 74% when compared to TSP. In the second study the diffusion and solubility of nine products were evaluated, being three RPs (RPA, RPB and RPM) mixed in three proportions of humic substances (HSs) (2,5; 5 and 10% (w/w)). Due to the little variation observed among RPs in laboratory tests (similar to the study one), in maize cultivation it was only evaluated the effect of Morocco source (RPM) with the HSs. The results proved that the association of RPs with HSs is not a viable alternative, due to the low diffusion and solubilization indexes and the low RAS of these sources in corn production.

Keywords: Rock phosphates; Fertilization; Phosphorus; Soil solubilization

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um dos macronutrientes exigido em menores quantidades pelas plantas (RAIJ, 1991), por outro lado sua disponibilidade é bastante limitante à produção agrícola, principalmente em solos tropicais, altamente intemperizados, em função de ter forte ligação com os componentes do solo (SHEN et al., 2011). Desta forma, faz-se necessária a sua aplicação nos solos periodicamente, via fertilizantes, em quantidades muito acima daquelas exigidas pelas plantas. Com isso, nas últimas décadas o consumo de fertilizantes fosfatados (expressos na forma de P_2O_5) no Brasil quase triplicou, passando de 1.7 milhões de toneladas em 1995 para aproximadamente 5.0 milhões de toneladas em 2016 (ANDA, 2016). Esse aumento no consumo foi impulsionado, principalmente, pelo crescimento da população mundial e pelo limitado aumento das terras aráveis, sendo necessário produzir mais alimento numa mesma área.

O Brasil é um dos maiores consumidores de fertilizantes fosfatados do mundo, ocupando a terceira posição desde 2014, perdendo apenas para a China e a Índia. Porém, ainda é um grande importador desse nutriente, pois em 2016 importou cerca de 3 milhões de toneladas de P_2O_5 enquanto que a produção nacional ficou em torno de 1.9 milhões de toneladas (ANDA, 2016).

A aplicação de fertilizantes fosfatados em solos com baixos teores de P disponível proporciona respostas produtivas positivas para as culturas, uma vez que o P exerce função importante no metabolismo das plantas, estando envolvido em processos como transferência de energia da célula, respiração e fotossíntese (LAMBERS; PLAXTON, 2015). Porém, a maior ou menor eficiência desses fertilizantes varia de acordo com o tipo de fertilizante aplicado, com a espécie de planta cultivada e com as propriedades químicas, físicas, biológicas e mineralógicas do solo (CHIEN; MENON, 1995).

Nos solos agrícolas de regiões tropicais geralmente ocorre acúmulo de P ao longo do tempo de cultivo, devido ao aporte constante de fertilizantes fosfatados, muitas vezes superiores às demandas das culturas. Mas por outro lado, o teor de P total dos solos, que situa-se em geral entre 200 e 3.000 mg kg⁻¹ de solo, não tem quase nenhuma relação com o P solúvel, já que menos de 0,1% desse P encontra-se na solução do solo (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

As fontes fosfatadas mais utilizadas na agricultura são as de elevada solubilidade, que são obtidas por meio de tratamento ácido das rochas, porém essas fontes, de maneira geral, apresentam baixa eficiência agronômica (CEKINSKI, 1990; ANDA, 2016).

Quando aplicamos fertilizantes solúveis nos solos, os teores de P na solução aumentam rapidamente, o que favorece a absorção pelas plantas em sua fase inicial de desenvolvimento, mas essa alta solubilidade também favorece as reações de adsorção do P com o solo. Essas reações são mais intensas em solos bem intemperizados, onde, na fração argila, há predomínio de oxihidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) e de minerais 1:1, como a caulinita, uma vez que o P da solução se ligará às superfícies desses minerais, que o tornará indisponível para as plantas (não lábil), devido a alta energia dessas ligações, predominantemente covalentes (adsorção específica). Outro fenômeno que ocorre e se torna significativo quando aumentamos o teor de P em solução é a precipitação do P com os íons de Fe e Al (geralmente solos ácidos), formando compostos pouco solúveis (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

É importante também enfatizar que quando falamos de fontes fosfatadas solúveis o seu processo de produção é bastante complexo, com a demanda de alta energia e grandes quantidades de reagentes químicos (ácido sulfúrico e/ou fosfórico), encarecendo muito seu custo (CEKINSKI, 1990) e gerando alguns passivos ambientais, como residual de ácidos do processo químico de extração e descarte de rejeitos da mineração em grandes volumes no ambiente.

Diante desses entraves e da crescente demanda por fertilizantes fosfatados, tem-se aumentado a procura por fontes de P que proporcionem resultados semelhantes ou até mais promissores que as fontes já existentes no mercado, com um menor custo de produção.

Uma vez que os fosfatos naturais (FNs) reativos apresentam menor preço comparado às fontes aciduladas (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 2003), estes podem se tornar boas alternativas. Porém, dependendo do solo, da planta, do clima e da origem dessas rochas, a liberação do P pode ser muito lenta, não suprimindo a planta com todo o P necessário para o seu desenvolvimento. Assim, muitas alternativas têm sido estudadas para contornar essas limitações e vários desses estudos procuram adicionar aos FNs materiais que sejam capazes de solubilizar o P contido em sua estrutura (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 1994, 2003; BISWAS; NARAYANASAMY, 2006; ODONGO et al., 2007; SHRIVASTAVA; KALE; D'SOUZA, 2011;

BABANA et al., 2016; OUFDU et al., 2016), mas com menor processamento industrial, causando menos danos ao meio ambiente e deixando o produto mais barato.

No entanto, para que encontremos uma alternativa às fontes totalmente aciduladas que seja mais eficiente, é de extrema importância entender a dinâmica de liberação de P dos FNs, para que seja possível alterar essa cinética de liberação e propor técnicas alternativas ao processo industrial convencional.

Pelo exposto e sabendo que as fontes de P são finitas (NESET; CORDELL, 2012) são necessários mais estudos que visem aumentar o conhecimento sobre técnicas e métodos usados na produção de fertilizantes fosfatados, a fim de propor tecnologias para produção de novos produtos, que sejam mais eficientes agronomicamente e, ao mesmo tempo, que apresentem baixo custo de produção.

A incorporação de materiais com alta capacidade de adsorção e/ou elevada capacidade de troca catônica (CTC), como argilas pilarizada (APs), zeólitas e substâncias húmicas (SHs) à FNs ou à fosfatos parcialmente acidulados pode ser uma alternativa para obter-se fertilizantes fosfatados mais eficientes agronomicamente. Isso porque o P liberado inicialmente dos fosfatos parcialmente acidulados pode saturar os sítios ácidos das APs ou ocupar os espaços porosos das zeólitas antes de serem adsorvidos ao solo, ficando disponível por mais tempo para as plantas, além disso o cálcio (Ca) liberado junto com o P pode se ligar a CTC das APs e das zeólitas, favorecendo a solubilização do fosfato que não reagiu com o ácido, evitando também a retrogradação do P. Já as SHs podem alterar a dinâmica de liberação de P dos FNs devido sua elevada CTC, pois também capturam o Ca liberado inicialmente favorecendo a dissolução dos fosfatos. Além disso, as SHs podem competir com o P pelos sítios de adsorção do solo, deixando-o mais disponível para as plantas (PICKERING; MENZIES; HUNTER, 2002; WU; LIAO, 2005; HUA et al., 2008; ERRO et al, 2012).

Assim, a hipótese testada nesse estudo foi de que fertilizantes fosfatados produzidos a partir da acidulação parcial de FNs com a incorporação de APs e zeólitas, ou a simples mistura desses FNs com SHs, apresentam maior eficiência agrônômica em relação as fontes totalmente solúveis.

O objetivo geral desse estudo foi desenvolver fertilizantes fosfatados com solubilidade compatível com a demanda das plantas e, conseqüentemente, com maior eficiência agrônômica, a partir da acidulação parcial de FNs, incorporando a estes materiais de alta reatividade (APs ou zeólitas); ou da simples mistura desses fosfatos com SHs.

Referências

ANDA. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2016.

BABANA, A. H.; KASSOGUÉ, A.; DICKO, A. H.; MAÎGA, K.; SAMAKÉ, F.; TRAORÉ, D.; FANÉ, R.; FARADJI, F. A. Development of a Biological Phosphate Fertilizer to Improve Wheat (*Triticum Aestivum* L.) Production in Mali. **Procedia Engineering**, v. 138, p. 319–324, 2016.

BISWAS, D. R.; NARAYANASAMY, G. Rock phosphate enriched compost: An approach to improve low-grade Indian rock phosphate. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2243–2251, 2006.

CEKINSKI, E. Fertilizantes Fosfatados. In: CEKINSKI, E.; CALMONOVICI, C. E.; BICHARA, J. M.; FABIANI, M.; GIULIETTI, M.; CASTRO, M. L. M. M.; SILVEIRA, P. B. M.; PRESSIONOTTI, Q. S. H. C.; GUARDANI, R. (Ed.). **Tecnologia de Produção de Fertilizantes**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990. p. 95–129.

CHIEN, S. H.; MENON, R. G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, v. 41, p. 227–234, 1995.

ERRO, J.; URRUTIA, O.; BAIGORRI, R.; APARICIO-TEJO, P.; IRIGOYEN, I.; TORINO, F.; MANDADO, M.; YVIN, J. C.; GARCIA-MINA, J. M. Organic Complexed Superphosphates (CSP): Physicochemical characterization and agronomical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 2008–2017, 2012.

HUA, Q.-X.; LI, J.-Y.; ZHOU, J.-M.; WANG, H.-Y.; DU, C.-W.; CHEN, X.-Q. Enhancement of Phosphorus Solubility by Humic Substances in Ferrosols. **Pedosphere**, v. 18, p. 533–538, 2008.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of organic acid on release of phosphorus from Phosphate rocks. **Soil Science**, v. 158, p. 442–453, 1994.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 100, p. 275–284, 2003.

LAMBERS, H.; PLAXTON, W. C. Phosphorus: back to the roots. In: PLAXTON, W. C.; LAMBERS, H. (Ed.). **Phosphorus Metabolism in Plants**. Wiley-Blackwell Publishing, 2015. p. 3–22.

NESET, T. S. S.; CORDELL, D. Global phosphorus scarcity: Identifying synergies for a sustainable future. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, p. 2–6, 2012.

NOVAIS, R. F. de; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F. DE; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. DE; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471–537.

ODONGO, N. E.; HYOUNG-HO, K.; CHOI, H. C.; VAN STRAATEN, P.; MCBRIDE, B. W.; ROMNEY, D. L. Improving rock phosphate availability through feeding, mixing and processing with composting manure. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2911–2918, 2007.

OUFDOU, K.; BECHTAOUI, N.; EL ALAOUI, A.; BENIDIRE, L.; DAOUI, K.; GÖTTFERT, M. Symbiotic Rhizobacteria for Improving of the Agronomic Effectiveness of Phosphate Fertilizers. **Procedia Engineering**, v. 138, p. 325–331, 2016.

PICKERING, H. W.; MENZIES, N. W.; HUNTER, M. N. Zeolite/rock phosphate - A novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. **Scientia Horticulturae**, v. 94, p. 333–343, 2002.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991. 343p.

SHEN, J.; YUAN, L.; ZHANG, J.; LI, H.; BAI, Z.; CHEN, X.; ZHANG, W.; ZHANG, F. Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant physiology**, v. 156, p. 997–1005, 2011.

SHRIVASTAVA, M.; KALE, S. P.; D’SOUZA, S. F. Rock phosphate enriched post-methanation bio-sludge from kitchen waste based biogas plant as P source for mungbean and its effect on rhizosphere phosphatase activity. **European Journal of Soil Biology**, v. 47, p. 205–212, 2011.

WU, P.-X.; LIAO, Z.-W. Study on structural characteristics of pillared clay modified phosphate fertilizers and its increase efficiency mechanism. **Journal of Zhejiang University SCIENCE**, v. 6, p. 195–201, 2005.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Importância do P para as plantas

O P é considerado um elemento essencial para o desenvolvimento das plantas, isso porque, após ser absorvido da solução do solo, ele é incorporado em uma variedade de compostos orgânicos (açúcares-fosfatos, fosfolipídios, ácidos nucleicos, nucleotídeos, entre outros) e participa de processos vitais como fotossíntese, respiração, armazenamento e transferência de energia (componente da ATP), divisão celular, etc. Está envolvido também na transferência de características hereditárias e em processos que promovem rápida formação de raízes, melhoria da qualidade dos frutos, hortaliças e grãos, além de ser fundamental à formação da semente (TAIZ; ZEIGER, 2013).

Na solução do solo o P pode ser encontrado predominantemente nas formas aniônicas H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , sendo que as plantas podem absorvê-lo em ambas as formas. A proporção que uma ou outra forma será absorvida é determinada pelo pH do solo, que influencia diretamente nas suas ocorrências, assim, em pH abaixo de 6.0 predominará a forma monovalente H_2PO_4^- , ao passo que em pH superior a 6.0 predominará a forma divalente HPO_4^{2-} . Sugere-se, ainda, que as plantas também podem absorver compostos orgânico fosfatados solúveis, de baixo peso molecular, como por exemplo ácidos nucleicos e fitina, porém, é mais provável que estes compostos sejam convertidos para H_2PO_4^- na rizosfera antes mesmo de serem absorvidos pela planta (HAVLIN et al., 2013).

Nos solos a disponibilidade de P é normalmente baixa, muitas vezes menor que a demanda da planta, e devido a esta limitação as plantas desenvolveram vários mecanismos para melhorar tanto a absorção de P do solo quanto a eficiência em utilizar o P que foi absorvido. Dentre os mecanismos que melhoram a absorção de P podemos citar: a associação com fungos micorrízicos que funcionam como extensões radiculares, a exsudação de ácidos orgânicos, a maior produção e excreção de fosfatases e mudanças na arquitetura radicular como, por exemplo, o aumento da sua superfície pela proliferação de pelos radiculares (ARAÚJO; MACHADO, 2006). Quanto aos processos que envolvem a melhora na eficiência de uso do P, destacam-se: a redistribuição do P dentro da planta, o uso de vias respiratórias alternativas, mudanças no metabolismo do carbono (C) a fim de evitar as etapas que requerem P e a diminuição da taxa de crescimento (ARAÚJO; MACHADO, 2006).

O processo de absorção de P pelas raízes das plantas ocorre em duas fases: uma passiva e rápida e outra ativa e lenta (PRADO, 2008). Comprovando isso, Malavolta, Vitti e Oliveira (1997), ao avaliarem a absorção de P e Ca radioativos por raízes de feijão e arroz, observaram que as curvas de absorção apresentaram duas tendências; a primeira delas corresponde à fase rápida de absorção, que durou 60 minutos, aproximadamente, seguida de uma fase mais lenta. Os autores explicam que essas tendências definem os dois tipos de absorção, um passivo (fase rápida), em que o P entra na célula sem que ela necessite gastar energia, e outro ativo, com gasto de energia (fase lenta). No processo passivo o elemento se desloca de uma região de maior concentração (solução externa) para outra de menor concentração (parede celular, espaços intercelulares e superfície externa do plasmalema) já no ativo o P necessita atravessar uma barreira lipídica do plasmalema para chegar ao citoplasma e o tonoplasto para chegar ao vacúolo, caminhando contra um gradiente de concentração (dos espaços livres aparente para o interior da célula). De maneira geral, a concentração de P presente nas células das raízes e na seiva do xilema pode chegar a ser 1000 vezes maior que a da solução do solo (PRADO, 2008).

Uma vez que o P foi absorvido pelas plantas, seu transporte ocorre nas formas iônicas, a mesma forma absorvida, comumente chamado de P inorgânico, mas ele também pode ser encontrado no xilema, em pequenas quantidades, na forma orgânica (fosforil colina ou ésteres de carboidratos) (ARAÚJO; MACHADO, 2006; PRADO, 2008). Admite-se que o P inorgânico seja também a principal forma de transporte no floema (redistribuição), entretanto compostos orgânicos como nucleotídeos e hexoses-fosfatos também podem ser encontradas no floema (ARAÚJO; MACHADO, 2006). Segundo Novais, Smyth e Nunes (2007), a concentração de P nas plantas varia de 0,5 a 3,0 g kg⁻¹ de matéria seca, e os teores adequados para um bom desenvolvimento estão na faixa de 1,0 a 1,5 g kg⁻¹.

Diferentemente do que ocorre nos solos, o P é considerado um elemento móvel na planta. Entre seus sintomas de deficiência podemos citar o crescimento reduzido das plantas jovens, com coloração verde escura e má formação das folhas, que também podem conter pequenas machas necrosadas, folhas com coloração arroxeada em algumas espécies, devido ao excesso de produção de antocianinas provocado pela falta de P, morte de folhas mais velhas, devido a sua mobilidade nas plantas, produção de caules mais finos e maturação mais demorada (TAIZ; ZEIGER, 2013).

2.2. Dinâmica do P nos solos

A deficiência de P disponível é comum em solos tropicais, altamente intemperizados, mesmo quando o teor de P total nos solos é alto, o que o torna um dos nutrientes que mais limita o desenvolvimento das plantas (SANZ-SAEZ et al., 2017). Segundo Novais, Smyth e Nunes (2007) os teores totais de P nos solos variam de 200 a 3.000 mg kg⁻¹, não apresentando quase nenhuma relação com o P solúvel, já que menos de 0.1% desse P encontra-se na solução do solo. Diante desse cenário, antes de decidir qual manejo do P a adotar é importante compreender as relações e interações das várias formas que ele se encontra no solo e os inúmeros fatores que influenciam a sua disponibilidade para que este manejo seja eficiente.

O P do solo provém em geral do intemperismo de seu material de origem (rochas primárias e secundárias contendo P) (TIESSEN, 2005) e da adição de fertilizantes fosfatados (produzidos a partir do mineral apatita) (ARAÚJO; MACHADO, 2006). Após a liberação pela mineralização das rochas e/ou a adição via fertilizantes, o P na solução do solo segue diferentes destinos, podendo ser absorvido pelas plantas, imobilizado por microrganismos, adsorvido a superfície de argilas e outros minerais, precipitado com Ca, Fe e Al, formando minerais secundários, lixiviado em solos muito arenosos e escoado em terrenos declivosos. Após sofrer todas essas reações, o P pode ainda retornar à solução por meio de processos conhecidos como mineralização, dessorção e dissolução (HAVLIN et al., 2013).

Há muito tempo se sabe que a quantidade de P encontrada na solução do solo é muito menor que aquela necessária para as plantas se desenvolverem satisfatoriamente e que a fase sólida tem um papel importante no suprimento de P às plantas (TIDMORE, 1930). Podemos dizer, então, que os fatores que mais influenciam a disponibilidade de P nos solos são: a natureza dos componentes dos solos (argilas, matéria orgânica e oxihidróxidos de Fe e Al), a concentração e valência dos cátions constituintes e o pH dos solos (SANYAL; DATTA, 1991).

Na maioria dos solos brasileiros, o P que não é absorvido pelas raízes das plantas ou imobilizado pelos microrganismos é precipitado principalmente com Fe, Al e Ca e, de maneira mais significativa, adsorvido a superfície de óxidos e oxihidróxidos de Fe e Al, principalmente àqueles mal cristalizados e com alto desbalanço de cargas, e de outros minerais de argilas (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007). Variscita, strengnita e hidroxiapatita são compostos

formados a partir da precipitação do P com o Al, Fe e Ca, respectivamente, e apresentam baixa solubilidade em determinadas condições de pH. Os fosfatos de Fe e Al apresentam menor estabilidade em meio alcalino, ou seja, a dissolução das ligações entre Fe-P e Al-P aumenta com aumento de pH, diferentemente do que ocorre com os fosfatos de Ca, que tem sua solubilidade aumentada em meio ácido (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007). No geral, a menor formação de precipitados ocorre nas faixas de pH_{H2O} entre 5,5 e 6,8 (SAMPLE; SOPER; RACZ, 1980).

A adsorção de P aos coloides do solo ocorre devido a presença dos grupamentos OH⁻ e OH₂⁺ em suas superfícies, para onde o P é atraído eletrostaticamente numa primeira fase (rápida). Em seguida, esses grupamentos são deslocados pelos íons fosfato que estão em solução, formando uma ligação predominantemente covalente, de alta energia, entre o fosfato e os coloides (HINGSTON; POSNER; QUIRK, 1972), fenômeno este conhecido como quimiossorção ou adsorção específica do fosfato, que ocorre lentamente podendo levar anos para atingir o equilíbrio (BARROW, 1985).

A adsorção específica do fosfato aos coloides do solo pode apresentar níveis crescentes de energia em função do número de ligações formadas entre os oxigênios do fosfato e os orbitais receptores dos metais da superfície desses coloides, tornando a dissolução do fosfato mais difícil. Essas diferentes ligações são classificadas como monodentadas e bidentadas, onde um ou dois oxigênios do fosfato são ligados à um metal da superfície do coloide, respectivamente, e binucleadas, onde dois oxigênios do fosfato são ligados a dois metais do coloide (SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008).

Os principais minerais responsáveis pela adsorção de P em solos brasileiros são: goethita, hematita, maghemita (óxidos de Fe) e gibbsita (hidróxido de Al). Isso faz com que a capacidade máxima de adsorção de P de um solo possa não apresentar relação direta com o teor de argila, uma vez que os minerais presentes na fração argila apresentam diferentes capacidades de reter o P, como por exemplo a goethita que, devido a sua maior área superficial, adsorve mais P do que a hematita. Assim, para adotarmos manejo de adubação fosfatada mais eficiente, é importante conhecer a composição mineralógica do solo na fração argila e não apenas o seu teor (FINK et al., 2016).

2.3. Importância da adubação fosfatada nos solos tropicais

No Brasil a demanda por alimentos tem aumentado substancialmente nos últimos anos, devido, principalmente, ao seu crescimento populacional (SILVA; RESENDE; CINTRA, 2001). Existe também uma demanda externa, sendo grande a exportação de alimentos para outros países, o que torna cada vez maior a necessidade de aumentar a produtividade agrícola do país.

Devido à sua avançada maturidade, nos solos tropicais apenas os minerais primários e secundários mais estáveis permanecem. Os minerais silicatados do tipo 1:1 do grupo das caulinitas, os óxidos de Fe, Al e Ti e alguns minerais herdados ou transformados do material de origem, como a moscovita e a vermiculita com hidróxido de Al entre camadas, estão entre os minerais mais recorrentes nesses solos. Essa mineralogia confere a esses solos algumas características importantes do ponto de vista químico, como baixa capacidade de troca catiônica (CTC), alto ponto de carga zero (PCZ), baixas reservas de nutrientes e, principalmente, alta adsorção de P e, como consequência, baixos níveis de fertilidade (SCHWERTMAN; HERBILLON, 1992).

Diante disso, o suprimento adequado de nutrientes é um dos fatores que mais influenciam a produtividade das culturas, por isso, a adubação fosfatada torna-se uma prática essencial para a agricultura nessas regiões (SANCHEZ, 2002; BEDIN et al., 2003). A seguir serão relatados alguns estudos que comprovam essa essencialidade da adubação fosfatada nos solos brasileiros e a importância dessa prática na produção de alimentos.

O cerrado é uma região agrícola de grande importância para o Brasil, grande produtora de grãos e fibras, porém suas áreas nativas apresentam, de modo geral, baixa fertilidade, com destaque para os baixos teores de P disponível e baixo pH. Diante desse cenário, Rodrigues et al. (2016), avaliando as mudanças promovidas pelos sistemas de manejo de solo, convencional e plantio direto, nas frações de P em Latossolos do cerrado brasileiro, constataram que as mudanças no uso da terra, de vegetação nativa para agricultura, com aporte anual de fertilizantes fosfatados durante longos períodos aumentou todas as frações de P no solo, tornando essas áreas produtivas.

Com o objetivo de estudar os efeitos de doses de fertilizante fosfatado no rendimento de grãos do feijoeiro, Silva, Resende e Cintra (2001) conduziram experimento de campo em solo arenoso no município de Jaíba, Minas Gerais, onde avaliaram doses

crescentes de P_2O_5 (0; 35; 70 e 140 kg ha⁻¹), utilizando como fonte de P o superfosfato triplo (SPT) e verificaram que o aumento das doses de P aumentou também o rendimento de grãos de feijão. A maior dose de P_2O_5 (140 kg ha⁻¹) proporcionou um aumento no rendimento de grãos de aproximadamente 2.5 t ha⁻¹ em relação à dose zero, cuja produção foi abaixo de 1.0 t ha⁻¹.

Costa et al. (2015) avaliaram o crescimento e acúmulo de nutrientes em plantas de arroz em casa de vegetação em função da inoculação de bactérias solubilizadoras de fosfato e da adubada fosfata. O solo utilizado foi um Latossolo, coletado no município de Lavras, Minas Gerais, e os tratamentos foram: cinco estirpes de bactérias que foram inoculadas individualmente em um Latossolo contendo fosfato natural de Bayóvar (150 mg dm⁻³ de P_2O_5), cinco concentrações de fosfato solúvel (50, 100, 150, 200 e 250 mg dm⁻³ de P_2O_5) aplicado na forma de fosfato monoamônio (MAP), mais dois controles, um contendo somente fosfato natural de Bayóvar e outro sem aplicação de P. Os resultados mostraram que os maiores acúmulos de matéria seca foram obtidos por meio das fontes solúveis e que o tratamento que não recebeu nenhuma fonte de P foi significativamente inferior a todos os outros tratamentos, evidenciando a necessidade da aplicação de P nesses solos.

Em experimento de campo conduzido no município de Tibagi, Paraná, num Latossolo Vermelho-amarelo, Herrera et al. (2016) avaliaram o efeito acumulado em três anos da aplicação de duas fontes fosfatadas, superfosfato simples (SPS) e SPS complexado com SHs, no rendimento de grãos e nas mudanças na labilidade de P no solo, após cinco ciclos de cultivo em três anos, com doses acumuladas de: 0, 48, 96, 144, e 196 kg ha⁻¹ de P. O experimento iniciou-se em outubro de 2010 sendo utilizados na sequência milho/trigo/soja/aveia branca/soja. O rendimento de grãos aumentou com o aumento da dose de P acumulada em ambas as fontes de P testadas. Também houve aumento nas frações de P no solo, em todas as doses em ambas as fontes quando comparadas com o controle (dose zero).

Diante do exposto e de muitos outros resultados de pesquisa publicados ao longo das últimas três décadas no Brasil, fica evidente a importância da adubação fosfatada em solos tropicais e conclui-se que a adoção de um manejo eficiente dessa adubação torna-se componente essencial para aumentar e sustentar a produção agrícola nesses solos que possuem baixa fertilidade natural.

2.4. Rochas fosfatadas: perspectiva de reservas futuras

O termo FNs refere-se a materiais ricos em apatitas encontrados em jazidas que podem ser de origem ígnea, sedimentar e metamórfica, sendo as duas primeiras de maior importância econômica no mundo. Existem ainda os depósitos chamados de guanos que são originados de dejetos de animais (McKELVEY, 1967).

Os FNs de origem sedimentar muitas vezes podem ser usados diretamente na agricultura devido à sua alta reatividade, característica decorrente, principalmente, da presença de alto grau de substituição isomórfica na sua rede cristalina. Quando o PO_4^{3-} é substituído pelo CO_3^{2-} na estrutura o cristal torna-se imperfeito, poroso e com baixa energia entrópica, podendo ser facilmente hidrolisado. Por outro lado, os FNs de origem ígnea são praticamente insolúveis e sua aplicação direta no solo como fertilizante é inviável, pois apresentam estrutura compacta, bem cristalizada, com baixo grau de substituições isomórficas (KAMINSKI; PERUZZO, 1997).

De acordo com dados recentes da United States Geological Survey (USGS, 2017) houve considerável incremento nas reservas mundiais conhecidas de FNs, sobretudo devido ao aumento das reservas documentadas no Marrocos e Saara ocidental, que passaram de 5.700 Mt, em 2010, para 50.000 Mt, em 2017. Atualmente, todas as reservas de FNs conhecidas no mundo somam cerca de 68.000 Mt. Essas reservas ocorrem principalmente na forma de fosforitos marinhos sedimentares e seus maiores depósitos são encontrados no norte da África, China, Oriente Médio e Estados Unidos, já os depósitos ígneos mais significativos são reportados no Brasil, Canadá, Finlândia, Rússia e África do Sul (USGS, 2010, 2017). A mineração mundial de FNs tem ocorrido numa taxa de 228 Mt ano⁻¹ (média obtida nos anos 2012-2014). Entre os principais mineradores estão a China (109 Mt ano⁻¹), o Marrocos (27 Mt ano⁻¹) e Estados Unidos (29 Mt ano⁻¹), juntos esses países representam 72% da produção mundial (USGS, 2015). Assim, baseado nestas informações, considerando o atual nível de consumo, espera-se que esses depósitos sejam suficientes por aproximadamente mais três séculos.

Estima-se que cerca de 90% do P derivado dos FNs é usado na agropecuária como fertilizante ou como ração animal (BRUNNER, 2010). Assim, uma vez que o P é essencial e insubstituível no desenvolvimento das plantas, a possibilidade desse recurso chegar ao fim compromete a segurança alimentar mundial. Mesmo tendo sido observado significativo

aumento nas reservas mundiais de P nos últimos anos devido as novas descobertas, o teor médio de P daquelas comercialmente exploradas diminuiu cerca de 10% nas últimas décadas, o que faz necessário um esforço maior por parte das indústrias para otimizar os métodos de concentração do teor de P nesses fosfatos para que sejam economicamente explorados. Uma consequência disso é o aumento dos preços desses FNs, assim como dos fertilizantes fosfatados (BENITES, 2015).

Nas últimas décadas, diante da possibilidade de os recursos fosfatados chegarem ao fim, têm sido publicados inúmeros trabalhos sobre o assunto, causando muitas controversas, devido à falta de informações precisas sobre qual a reserva ainda existente. Alguns trabalhos publicados, principalmente os que utilizaram como referência dados da USGS divulgados antes de 2011, sugeriram que esse recurso não duraria mais de 100 anos (STEEN, 1998; SMIL, 2000; CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; FIXEN, 2009; ROSEMARIN; DE BRUIJNE; CALDWELL, 2009; SMIT et al., 2009; VACCARI, 2009; COOPER et al., 2011).

Ulrich e Frossard (2014), usando mais de 80 fontes, rastrearam a origem do conceito de escassez de P e apresentaram trabalhos publicados entre 1926 e 2010 que fizeram previsões da longevidade dos minerais fosfatados. Os resultados dessa pesquisa mostram que as estimativas feitas por esses trabalhos variaram de 43 a 10.000 anos. Cordell e White (2011) fizeram trabalho parecido utilizando dados publicados entre 1989 e 2010, porém seus resultados foram menos contrastantes, variando de 60 a 130 anos.

Chegar a uma estimativa confiável sobre as reservas de FNs do mundo é muito difícil, isso porque existe uma variação muito grande dos critérios nos quais essas estimativas se baseiam. Existe ainda a dificuldade em se obter esses dados, pois muitos países e empresas produtoras consideram que essas informações são confidenciais e sensíveis ao mercado e também não existe certeza sobre as futuras taxas de consumo (LOPES; SILVA; BASTOS, 2004).

Independentemente do tamanho da reserva de FNs ainda existente e da divergência de opiniões de quanto tempo ela ainda irá durar, é consenso geral que a qualidade e o acesso aos FNs remanescentes estão diminuindo e seus preços, com certeza, irão aumentar (CORDELL; WHITE, 2011). Assim, deve haver grande esforço para aumentar a eficiência de procedimentos como a mineração e o processamento desses fosfatos, bem como melhor utilização dos fertilizantes na agricultura, mantendo-os em seus mais altos níveis de eficiência possíveis.

É necessário que ocorra muitas mudanças no manejo atual de P, adotando técnicas de adubação mais sustentável, para nos precavermos dessa escassez. Withers et al. (2015), para ajudar a identificar recursos tecnológicos integrados e economicamente viáveis a fim de melhorar a eficiência e tornar a adubação fosfatada mais sustentável, sugeriram a adoção de cinco estratégias, conhecidas como os 5R: realinhar as entradas de P, reduzir perdas, reciclar o P de recursos biológicos, recuperar P de resíduos e redefinir o P na cadeia alimentar.

2.5. Produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil

Os fertilizantes fosfatados são produzidos a partir do minério rico em P, mais comumente chamado de rochas fosfatadas, e trata-se de um material natural encontrado em jazidas que contém teores mínimos de P que permitem sua exploração econômica (CEKINSKI, 1990).

As reservas brasileiras de rochas fosfatadas, em sua maioria de origem ígnea, representam cerca de 0,5% das reservas mundiais (USGS, 2017) e em função de seu baixo teor de P, após serem lavradas, britadas e homogeneizadas necessitam ser beneficiadas visando a concentração dos minerais fosfatados para o processo químico a que serão submetidas para se tornarem fertilizantes solúveis. Esse beneficiamento compreende as seguintes etapas: moagem, desmagnetização, deslamagem, condicionamento, flotação, desaguamento, filtração e, finalmente, a secagem desse material. Na maioria dos casos, o produto obtido após esses processos apresenta entre 36 e 38% de P_2O_5 (CEKINSKI, 1990).

O P presente nesses concentrados fosfáticos faz parte da estrutura da apatita, que por ser muito estável não está prontamente disponível para plantas, ou seja, não se dissolve na solução do solo. Deste modo, esse material deve ser submetido a processos industriais que promovam a quebra dessa estrutura apatítica e convertam o P para formas solúveis em água ou na solução do solo para que possam ser usados como fertilizantes (VAN KAUWENBERGH, 2010).

O ácido sulfúrico é o insumo essencial para a fabricação dos fosfatos solúveis e pode ser produzido a partir do enxofre elementar. O Brasil é um grande importador desse insumo, sendo os maiores exportadores, em ordem decrescente, Canadá, Rússia, Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos, Cazaquistão, Japão e Irã. Juntos esses países representam 70% da produção mundial (MME, 2009). No processo de produção dos fosfatos solúveis, o ácido

sulfúrico, por via úmida, reage com o concentrado de rocha fosfática no sentido de transformar o fosfato tricálcico contido nas rochas em uma forma mais solúvel (monocálcico) ou em ácido fosfórico (LOPES; GUILHERME; CUNHA, 2010).

A determinação da quantidade de ácido sulfúrico a ser usada na produção dos fosfatos solúveis deve ser muito precisa, pois, as fases de acidulação e de reação são as mais críticas e complicadas e irão determinar qual será o produto resultante. De acordo com a quantidade de ácido sulfúrico utilizada, esta reação pode ser parcial, como a que ocorre na produção do SPS e do fosfato parcialmente acidulado, ou completa, como a do processo de fabricação do ácido fosfórico que será usado para a produção do SPT, MAP e fosfato diamônio (DAP) (LOPES; GUILHERME; CUNHA, 2010).

De maneira simplificada, a produção de SPS envolve dois estágios de reação. No primeiro o ácido sulfúrico reage com parte da apatita gerando sulfato de cálcio, ácido fosfórico e ácido fluorídrico, essa reação ocorre rapidamente. No segundo a reação é lenta, o ácido fosfórico gerado no primeiro momento ataca a apatita não reagida para formar o fosfato monocálcico e ácido fluorídrico e o tempo dessa reação pode ser superior a 10 dias. Para a produção de SPT, MAP e DAP é necessário que se produza o ácido fosfórico antes, que se baseia também no ataque do ácido sulfúrico ao concentrado fosfático, porém numa concentração de ácido maior, o que gera um subproduto, o gesso, que também pode ser empregado na agricultura como condicionador de solo. O ácido fosfórico ao reagir com o concentrado fosfático resulta em SPT e ao reagir com amônia anidra pode gerar o MAP ou o DAP, dependendo da concentração de amônia utilizada. Para produzir os fosfatos parcialmente acidulados, basta utilizar ácido sulfúrico ou fosfórico em menores proporções do que as utilizadas para a produção dos superfosfatos (CEKINSKI, 1990).

De maneira geral, os fertilizantes fosfatados são divididos em três grupos, solúveis, pouco solúveis e insolúveis, e dentre esses, os mais utilizados na agricultura são os solúveis em água (90%) (MOREIRA et al., 1997). O SPS, o SPT e os fosfatos de amônio (MAP e DAP) são as fontes solúveis de maior importância e mais utilizadas na agricultura. Esses fosfatos são mais utilizados, principalmente, por conterem altas quantidades de P considerado prontamente disponível para as plantas (PROCHNOW; ALCARDE; CHIEN, 2004).

Em 2016 o consumo aparente de fertilizantes fosfatados no Brasil foi de 14,4 Mt, deste total foram importados cerca de 7,4 Mt. O SPS, com 5,5 Mt e o MAP com 4,1 Mt foram os produtos mais consumidos neste período, juntos eles representam 66% do total. O Brasil

importou mais de 72% do MAP consumido, já o SPS foi quase todo proveniente da produção nacional, sendo importado apenas 13% do total consumido. Embora a produção nacional tenha uma participação significativa no consumo de fertilizantes fosfatados, o Brasil ainda é muito dependente do mercado externo. De 2006 para 2016 houve um aumento de 4,7 Mt no consumo de fosfatados no Brasil, porém a produção nacional permaneceu quase que estática, com aumento no mesmo período de 0,5 Mt apenas e parece que a tendência da produção nacional de fertilizantes é reduzir. Segundo dados da ANDA o ano de 2017 encerrou com queda de 1,1% na produção nacional de fosfatados e com alta de 3% no consumo em relação a 2016 (ANDA, 2006, 2016, 2018).

2.6. Fontes alternativas de fertilizantes fosfatados

Embora as fontes consideradas solúveis sejam mais eficientes em curto prazo (BOLLAND; BOWDEN, 1982), vários trabalhos demonstram que, quando essas fontes são adicionadas a solos com alta capacidade de adsorção de P, são logo transformadas em formas insolúveis, ou seja, indisponíveis para as plantas, o que diminui drasticamente sua eficiência ao longo do tempo (BOLLAND, 1985; KORNDÖRFER; LARA-CABEZAS; HOROWITZ, 1999; GHOSAL et al., 2003; PROCHNOW; ALCARDE; CHIEN, 2004). Além disso, o processo químico para obtenção dos fosfatos solúveis que se baseia no ataque com ácido sulfúrico ou fosfórico às rochas fosfatadas aumenta consideravelmente o seu custo. Isso faz com que sejam buscadas fontes alternativas e mais eficientes por parte dos agricultores (BOLAN; WHITE; HEDLEY, 1990; REDDY et al., 1999; ZAPATA; ROY, 2004; STAMFORD et al., 2007).

Pode-se dizer que fontes alternativas de fertilizantes fosfatados são aquelas com baixa solubilidade em água, mas que recebem algum aditivo a fim de aumentar sua solubilidade ao longo do ciclo. Algumas alternativas já vêm sendo estudadas a bastante tempo, como por exemplo, a adição de ácidos orgânicos, microrganismos, tratamentos térmicos, acidulação parcial da rocha fosfatada, entre outros. Esses estudos buscam, muitas vezes, não apenas a maior eficiência agrônômica desses fertilizantes, mas também o menor custo (BENEDITO, 2007).

Existem inúmeros trabalhos na literatura que buscam o incremento na disponibilidade de P através de fontes alternativas e a seguir serão reportados alguns exemplos. A partir do tratamento térmico de rochas fosfatadas, que visa transformar o P

indisponível contido nas rochas em formas disponíveis para as plantas, por meio do aquecimento e destruição da rede cristalina do mineral, obtêm-se os chamados termofosfatos (VITTI; WIT; FERNANDES, 2004). Assim, Büll, Lacerda e Nakagawa (1997), conduziram um experimento para avaliar, a partir da adição de termofosfato, as alterações químicas e sua eficiência agronômica em um solo do cerrado. Os tratamentos avaliados nesse estudo foram: controle (sem fósforo), SPT, termofosfato em pó e granular, todos aplicados na dose de P de 200 mg dm⁻³. Os resultados mostraram que o termofosfato em pó apresentou índice de eficiência agronômica de 100% em relação ao SPT, mostrando-se como uma boa opção como fonte de P em solos que apresentam condições adversas ao emprego dos fertilizantes tradicionais, como é o caso de solos com elevada capacidade de fixação de P.

Existem estudos que mostram que alguns FNs moles, ou seja, de origem sedimentar, podem apresentar eficiência agronômica semelhante às fontes de elevada solubilidade, como é o caso do trabalho realizado por Korndörfer, Lara-Cabezas e Horowitz (1999). Estes autores estudaram a resposta dos FNs de Arad, Marrocos e Gafsa quanto à produção de grãos de milho, comparando estes ao SPT. Os resultados mostraram que a capacidade dos FNs em fornecer P para o milho foi de 60, 80 e 97%, respectivamente, em relação ao SPT.

Várias técnicas têm sido utilizadas para aumentar a eficiência dos FNs (GIKONYO et al., 2006) e uma que tem se mostrado bastante promissora é a mistura dos FNs com materiais orgânicos. Minhoni, Cardoso e Eira (1991) realizaram experimentos de incubação a fim de avaliar a influência de diversas fontes de carbono (glicose, bagaço de cana, palha de solo e de milho e vinhaça) na solubilização de apatita. Assim, esses autores determinaram periodicamente o teor de P solúvel e observaram que em presença de glicose houve melhor resposta e na ausência de uma fonte de carbono não houve liberação significativa de P.

Os ácidos orgânicos desempenham importante função na dissolução de compostos presentes no solo, contribuindo para a nutrição das plantas. A partir disso, Kpombrekou-a e Tabatabai (2003) realizaram um estudo com ácidos orgânicos de baixo peso molecular produzidos no solo como metabólitos microbianos ou exsudados de plantas, a fim de avaliar a influência deles na liberação de P dos FNs com diferentes reatividades. Concluíram que esses ácidos orgânicos foram eficientes na liberação de P em FNs de baixa a média reatividade e ineficientes para aqueles de alta reatividade.

De modo geral, a eficiência dos ácidos orgânicos em aumentar a disponibilidade de P no solo depende do pH, uma vez que a remoção de P adsorvido na rizosfera aumenta com a

acidificação (GERKE, 1994), do tipo de ânion orgânico e da sua persistência no solo, pois muitos desses ácidos orgânicos são degradados em poucos dias após a liberação dos resíduos vegetais (KIRK; SANTOS; SANTOS, 1999).

A utilização de microrganismos capazes de solubilizar FNs também pode ser uma alternativa promissora e tem sido reportada em diversas pesquisas (ARCAND; SCHNEIDER, 2006; STAMFORD et al., 2007). Chen et al. (2006) realizaram um trabalho isolando e caracterizando 36 estirpes de bactérias solubilizadoras de P originárias de Taiwan Central, a fim de avaliar a capacidade de todos os isolados em solubilizar o fosfato mineral. Os autores encontraram quatro estirpes eficientes e que ainda não haviam sido reportadas como solubilizadoras de fosfatos e concluíram que o uso de microrganismos solubilizadores de fosfatos pode ser vantajoso para a agricultura, reduzindo os custos com os fertilizantes minerais e promovendo uma agricultura mais sustentável.

Abbasi, Musa e Manzoor (2015) avaliaram a mineralização de P de fertilizantes solúveis e insolúveis em resposta à inoculação de bactérias solubilizadoras de fosfato e esterco de aves. As fontes estudadas por esses autores foram SPS, DAP e o fosfato natural oriundo do Paquistão. O inoculante usado foi um produto comercial contendo estirpes de *Pseudomonas stutzeri*, *Azospirillum brasilense* e *Agrobacterium tumefaciens*. Os pesquisadores concluíram que o uso de bactérias solubilizadoras de fosfato e esterco de aves, junto com os FNs ou com fontes fosfatadas solúveis, podem ser boas alternativas para melhorar a disponibilidade de P para as culturas em sistemas intensivos.

A calcinação pode ser considerada outra técnica promissora para aumentar a eficiência agrônômica de FNs e tem sido empregada principalmente em fosfatos aluminosos e ferro-aluminosos, no intuito de viabilizar a utilização desses fosfatos. Francisco (2006) reporta que houve aumento da solubilidade em citrato neutro de amônio de fosfatos aluminosos do grupo da crandalita, provenientes do rejeito de mineração de depósitos de importância nacional, após estes serem submetidos a tratamentos térmicos (calcinação a temperaturas médias de 500 °C). O autor menciona ainda que a adição dessas fontes de P ao solo proporcionaram respostas significativas na produção de matéria seca, na quantidade de P acumulado e no rendimento de grãos de plantas de arroz de sequeiro e inundado.

Chesworth et al. (1987) estudando a solubilidade de apatitas, verificaram que ao misturar a elas materiais com alta capacidade de troca catiônica (CTC), como por exemplo, zeólitas e vermiculitas, estes podem capturar o cálcio liberado das apatitas induzindo sua

dissolução e liberando P em quantidade suficiente para suprimento das culturas. Nessa mesma linha, a pilarização de argilas também pode apresentar respostas significativas quando utilizadas na formulação de fertilizantes fosfatados. Wu e Liao (2005) avaliaram as características estruturais e a eficiência agrônômica de FNs provenientes da China, parcialmente acidulados e modificados por APs. Os autores observaram que esses fosfatos aditivados proporcionaram aumento da biomassa de milho e também que os FNs tiveram sua estrutura cristalina modificada consideravelmente, aumentando sua reatividade e prevenindo a fixação do P no solo.

2.7. Argilas Pilarizadas: características e aplicações

As argilas são constituintes importantes de quase todos os tipos de solos podendo também ser encontradas em depósitos minerais específicos como, por exemplo, os depósitos de argilas bentoníticas, localizados predominantemente nos Estados Unidos e na República Checa, as quais são ricas em montmorilonita, um mineral do grupo das esmectitas (SILVA; FERREIRA, 2008; USGS, 2017).

Essas argilas bentoníticas (esmectitas), devido à suas características físico-químicas, são muito utilizadas em indústrias de cerâmica, de cosméticos, de papel, de tintas, de vinho e na indústria petrolífera. São bastante empregadas também na siderurgia, na construção civil, na alimentação animal, entre outras (SILVA; FERREIRA, 2008).

Muitas vezes é possível potencializar as propriedades dessas argilas por meio de processamento químico ou térmico (PEREIRA, 2008). A pilarização é um dos processos que pode ser usado para incrementar as características desses materiais. Após a pilarização ocorre algumas mudanças que garantem o aumento das propriedades catalíticas e adsorptivas das argilas, tais como aumento da área superficial específica, da porosidade, da distância basal e da estabilidade térmica (SARTOR; AZEVEDO, 2014).

Schoonheydt et al. (1999) definiram pilarização como sendo um processo no qual um composto lamelar é transformado em um composto micro ou mesoporoso sem que haja destruição da sua estrutura lamelar durante esse processo. O primeiro conceito de transformar um material lamelar sólido em uma estrutura porosa pela inserção de suportes moleculares lateralmente espaçados nas entrecamadas de uma esmectita foi dado por Barrer

e MacLeod (1955). A partir de trabalhos feitos por Brindley e Sempels (1977) e Vaughan e Lussier (1980) com minerais de argila esmectitas surgiram os termos “pilar” e “pilarização”.

Pelo exposto, as APs podem ser definidas como sendo materiais que possuem porosidade permanente devido a introdução de compostos químicos que atuam como pilares que mantem as lamelas da argila afastadas, resultando na formação de microporos (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Os argilominerais do grupo das esmectitas, com destaque para a montmorilonita, são os mais utilizados na pilarização, porém, outros argilominerais, como beidelite, saponita, vermiculita e hectorita também podem ser utilizados com sucesso nesse processo (CHEVALIER et al., 1994; KLOPROGGE; FROST, 1999; FERNANDES; SILVA, 2014).

O processo de pilarização de argilominerais expansivos podem ocorrer de forma natural nos solos pela deposição de polímeros hidróxi-Al em seus espaços interlamelares, tornando-os estáveis em determinadas condições de acidez e oxidação do solo (SCHOONHEYDT et al., 1999; AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009), mas também pode ser produzido em condições controladas em laboratório.

Em laboratório é possível pilarizar as argilas expansivas por meio da precipitação de polihidroxicações em suas entrecamadas, sendo o Al o principal cátion usado nesse processo, porém outros cátions também podem ser utilizados como o gálio (Ga), zircônio (Zr), titânio (Ti) e outros. Esses polihidroxicações são chamados de agentes pilarizantes e vão funcionar como suportes ou pilares moleculares nas entrecamadas das argilas (SCHOONHEYDT et al., 1999). A intercalação do agente pilarizante na entrecamada da argila ocorre por troca iônica entre os cátions da solução pilarizante e os cátions da entrecamada das argilas. As argilas intercaladas com o agente pilarizante são submetidas à calcinação onde se elimina a água presente nas lamelas produzindo as APs. Quando a argila intercalada é calcinada a temperaturas entre 300 e 500°C, os cátions tornam-se pilares de óxido de Al, com liberação de prótons, o que resulta num material poroso e de caráter ácido, com uma área superficial específica entre 200 e 500 m² g⁻¹ (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Para que um material seja considerado pilarizado ele deve apresentar as seguintes características: estabilidade química e térmica e distribuição de pilares ao nível molecular; as lamelas presentes no material devem ser ordenadas de modo que permitam gerar padrões de difração por técnicas de difratometria de raios X (DRX) e, conseqüentemente, determinar o espaçamento no plano d₀₀₁; e porosidade suficiente para permitir a entrada, no mínimo, de moléculas de N₂ no espaço interlamelar (SCHOONHEYDT et al., 1999).

A pilarização causa mudanças significativas nas argilas, tais como aumento da acidez superficial, da distância basal, da área superficial específica, do volume de microporos e da estabilidade térmica, potencializando suas características adsorptivas e catalíticas. A intensidade dessas mudanças é dependente do método de síntese e da argila utilizada (SARTOR; AZEVEDO, 2014). Essas mudanças permitem diversas aplicações ambientais e agronômicas e a seguir serão relatados algumas dessas aplicações práticas.

Vários trabalhos evidenciam a capacidade das APs adsorverem metais pesados de soluções aquosas, tornando-as boas alternativas para serem utilizadas como remediação ambiental. Eloussaief, Sdiri e Benzina (2013) utilizando APs e naturais como potenciais adsorventes de mercúrio (Hg) num sistema aquoso, mostraram que a argila pilarizada pode adsorver uma quantidade cinco vezes maior do Hg quando comparada com a argila natural.

Sartor, Azevedo e Andrade (2015) ao avaliarem a capacidade de esmectitas pilarizadas e naturais removerem o cobre (Cu) de uma solução aquosa, constataram que as APs foram capazes de adsorver mais Cu do que as naturais. Segundo os autores, como o espaço interlamelar das APs alcançaram valores superiores a 0,80 nm e que a espécie $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ apresenta diâmetro aproximado de 0,54 nm, há grande possibilidade de ocupação da entrecamada das APs pelo Cu, possibilitando a adsorção do mesmo pelos grupos AlOH e AlOH_2 dos pilares, principalmente.

Cooper, Jiang e Ouki, (2002) avaliaram em seu trabalho o potencial de montmorilonitas pilarizadas e naturais remover metais, como o Cu, o cádmio (Cd), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb), de água potável. Os autores verificaram que a afinidade de todos esses elementos é maior para as APs, assim como a adsorção. Manohar, Noeline e Anirudhan (2006) também alcançaram resultados positivos para a adsorção do Cobalto em fase aquosa com esses materiais, discutindo também que o potencial de adsorção desses sólidos microporosos sobrepõe o de outros materiais usualmente utilizados como a magnetita, a caulinita e a sepiolita.

Nesse mesmo contexto de descontaminação de águas, ressalta-se também a capacidade das APs adsorverem moléculas orgânica, sendo potentes adsorventes de herbicidas como foi mostrado por Konstantinou et al. (2000) que ao estudar a capacidade desses materiais em remover herbicidas de soluções aquosas constataram sua alta afinidade por herbicidas do grupo das triazina, da molinate e da acetanilida.

Devido a suas características ácidas as APs também apresentam propriedades catalíticas. A acidez desses materiais pode variar de acordo com o tipo de argila usada, com a solução pilarizante e com o método de pilarização empregado. Com base nessa propriedade Tomul, Basoglu e Canbay (2016) desenvolveram um trabalho para avaliar a capacidade adsorviva e catalítica de APs com titânio contendo cobre, prata e ferro, em remover bisfenol A de uma solução aquosa. Os autores observaram que houve capacidade desses materiais em adsorver e oxidar o bisfenol A. Este composto é utilizado na fabricação de muitos produtos como plástico de polycarbonato, policloreto de vinila (PVC), mamadeiras, embalagens de alimentos e bebidas, e é considerado um dos compostos mais poluentes de águas residuais e de recursos de água potável devido aos seus efeitos adversos mesmo quando presentes em baixas concentrações, destacando a importância de se ter um material que seja eficiente nesse contexto de descontaminação. Letaïef et al. (2003) e Basoglu e Balci (2016) também constataram as propriedades catalíticas das APs com metais incorporados ao estudarem a hidroxilação do fenol e a oxidação do monóxido de carbono, respectivamente.

As APs podem ser aplicadas também no âmbito da produção agrícola como observado em trabalhos desenvolvidos por Gerstl, Nasser e Mingelgrin (1998) e Wu e Liao (2005). No primeiro trabalho os autores estudaram as modificações na dinâmica de liberação do herbicida alachlor quando APs foram incluídas na formulação. Eles observaram que a liberação do herbicida foi mais lenta e estável no ambiente, se comparada com as formulações comerciais, o que abre precedente para o desenvolvimento de produtos com liberação controlada de defensivos agrícolas a fim de minimizar a contaminação ambiental por esses produtos e de evitar desperdícios. No segundo trabalho, os autores mostram que é possível aumentar a eficiência de fertilizantes fosfatados ao incorporar APs na sua formulação. Essas argilas agem no sentido de prevenir a fixação do P no solo, aumentando sua biodisponibilidade em longo prazo. Trabalhos como esse são de grande importância devido à necessidade crescente de produção de alimento com o mínimo de impacto ambiental e representam um grande avanço tecnológico.

2.8. Zeólitas: características e aplicações

As zeólitas englobam um grupo de minerais que contém características estruturais em comum, sendo relatado a existência de mais de 60 tipos desse mineral de ocorrência

natural pela International Zeolite Association (IZA, 2018). As zeólitas naturais podem se formar em diversos ambientes geológicos onde haja ativação alcalina de rochas vulcânicas, porém, existem também os jazimentos associados às rochas sedimentares ou vulcano/sedimentares (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008). As reservas mundiais de zeólitas naturais não são estimadas, mas acredita-se que sejam grandes, pois é sabido que elas estão presentes em muitos países. A estimativa da produção mundial de zeólitas naturais, em 2016, com base na produção relatada por alguns países, foi de 2,8 Mt, sendo a China um dos maiores produtores pois sozinha foi responsável por 71% desse total (USGS, 2017).

As zeólitas também podem ser sintetizadas em condições controladas quando se objetiva um produto de maior pureza e uniformidade a partir de soluções aquosas saturadas de composição definida submetidas a uma faixa de temperaturas de 25 a 300°C (GIANNETTO, 1990). Devido a sua importância econômica, tem-se aumentado o interesse em produzir sinteticamente esse material de forma que centenas de tipos diferentes já foram produzidos em laboratório (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008).

Resende, Monte e Paiva (2008) relatam que antigamente as zeólitas eram consideradas alumino-silicatos hidratados, de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, porém, esse conceito foi expandido e atualmente as zeólitas são definidas como substâncias cristalinas compostas por tetraedros interligados, sendo cada tetraedro composto por um cátion, que não necessariamente Al e silício (Si), e quatro átomos de oxigênio que o circundam (COOMBS et al., 1997). Os átomos de oxigênio são ligados tridimensionalmente aos cátions centrais, desse modo, cada oxigênio pertence a dois tetraedros, o que resulta numa estrutura com cavidades interconectadas formando canais que podem ser preenchidas por moléculas de água, por cátions extraestruturais trocáveis (íons de compensação), devido a presença de cargas negativas, e outros adsorbatos e sais. Apesar do conceito de zeólitas ter se ampliado, os cátions predominantes nessas estruturas ainda são o Al e o Si resultando nos tetraedros de alumina $(\text{AlO}_4)^{-5}$ e sílica $(\text{SiO}_4)^{-4}$, respectivamente, e as cargas negativas dessas estruturas são resultado da substituição isomórfica nos tetraedros do Si pelo Al que possui menor valência e resulta num desbalanço de cargas (MUMPTON, 1999; RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008; MUSTELIER, 2014; PETRANOVSKII et al., 2016; IZA, 2018).

As zeólitas, quando desidratadas, apresentam baixa densidade, grande volume de poros, com canais relativamente uniformes, e mantém, em geral, a estabilidade de sua estrutura cristalina, isso permite que elas separem moléculas de acordo com sua forma e

tamanho, como se fossem peneiras, e sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como de separação (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008).

As principais aplicações práticas das zeólitas estão relacionadas com sua CTC e com sua estrutura porosa, que confere a elas propriedades adsorventes e catalíticas (MINACHEV; ISAKOV; ISAKOV, 1989; DĄBROWSKI et al., 2004). Essas propriedades adsorventes das zeólitas naturais são muito utilizadas no tratamento de água e efluentes contaminados com metais pesados, na remediação ambiental, na construção civil e na agricultura, onde uma alta pureza não é tão importante quanto nos processos catalíticos. Elas também podem ser usadas na nutrição animal, filtragem do ar e na aquicultura. Outras aplicações práticas envolvem o uso desse material no controle de odores, como por exemplo os causados pela formação da amônia em criações de animais. As zeólitas capturam os compostos nitrogenados e impedem a formação desse gás, podendo ainda ser utilizado posteriormente como fertilizante (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008; STOCKER et al., 2017). A capacidade de adsorção das zeólitas depende, principalmente, do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

As zeólitas sintéticas são utilizadas, em sua maioria, como catalisadoras devido a sua pureza e uniformidade na composição (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Nas zeólitas, as reações catalíticas ocorrem no interior de suas cavidades, assim como a adsorção, com isso, as zeólitas mais eficazes na catálise são aquelas com poros grandes, sendo estas de difícil ocorrência natural em quantidade que seja economicamente viável sua exploração. Dessa forma, nos processos industriais de catálise predomina-se a utilização de zeólitas sintéticas, que tiveram seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo. Assim, as zeólitas sintéticas são empregadas atualmente, principalmente, como catalisadoras ou como suporte de catalisadores em diversos processos industriais, sobretudo, no refino de petróleo e na indústria petroquímica (LUZ, 1995).

Vários trabalhos evidenciam a capacidade das zeólitas em descontaminar águas e efluentes. Wang e Peng (2010) encontraram diversos trabalhos que demonstram a afinidade de zeólitas por compostos que podem estar presentes em águas residuais e cursos de água e que, dependendo da concentração, podem se tornar poluentes e causar grandes prejuízos aos animais, às plantas e aos seres humanos. Esses poluentes incluem compostos orgânicos e inorgânicos, como amônio, metais pesados, ânions inorgânicos, corantes, SHs, entre outros.

Em um outro trabalho de revisão foi possível constatar também a eficiência de zeólitas naturais em remediar áreas contaminadas (MISAEILIDES, 2011).

Na agricultura as zeólitas também têm chamado bastante atenção sendo utilizadas no sentido de aumentar a solubilidade de rochas fosfatadas (LAI; EBERL, 1986; CHESWORTH et al., 1987; HE et al., 1999; PICKERING; MENZIES; HUNTER, 2002), aumentar a produtividade das culturas por melhorar as qualidades físicas e químicas do solo (EPRIKASHVILI et al., 2016), produzir fertilizantes fosfatados de liberação lenta (BANSIWAL et al., 2006; WATANABE et al., 2013; TSINTSKALADZE et al., 2016), entre outros.

2.9. Substâncias Húmicas: características e aplicações

A matéria orgânica (MO), componente básico de todo o agroecossistema, é definida como um conjunto de compostos complexos derivados de material vegetal ou animal que pode estar em diferentes estágios de decomposição devido a ação contínua de fatores químicos, físicos e biológicos (MESSIAS, 2004). A MO atua como um elo essencial entre várias propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. O Carbono (C) orgânico representa aproximadamente 62% de todo o C do solo e pelo menos 50% deste está na forma de compostos quimicamente resistentes conhecidos como SHs (LAL, 2004; ZAVARZINA; ZAVARZIN, 2013). As SHs são compostos escuros, heterogêneos, que são formados a partir da decomposição oxidativa de resíduos vegetais e animais. A heterogeneidade das SHs é resultado da diversidade de materiais que são precursores na sua formação (ZAVARZINA; ZAVARZIN, 2013).

De acordo com as propriedades de solubilidade em soluções aquosas, os compostos orgânicos presentes nas SHs são, operacionalmente, divididos em diferentes frações, conhecidas como humina (insolúvel em qualquer condição de pH), ácido húmico (insolúvel em pH <2) e ácido fúlvico (solúvel em todos os valores de pH) (ZAVARZINA; ZAVARZIN, 2013). As huminas compreendem principalmente compostos alifáticos e sua insolubilidade pode ser devido ao fato delas estarem fortemente ligadas às partículas minerais do solo, representando a parte menos reativa das SHs. Já os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) são considerados a parte mais importante das SHs, devido a sua alta reatividade. Eles representam uma mistura polidispersa de compostos com cor escura, que contém anéis aromáticos, cadeias alifáticas, compostos heterocíclicos com nitrogênio e enxofre e diferentes

grupos funcionais dentre os quais os mais abundantes são os carboxílicos e os fenólicos (STEVENSON, 1994).

Vários estudos foram realizados ao longo dos anos a fim de definir a estrutura molecular das SHs. No final do século XIX já era sabido que as SHs se constituíam de uma mistura complexa de substâncias orgânicas, de natureza coloidal, com propriedades fracamente ácidas e que se tratava de um composto capaz de interagir com outros componentes do solo (MESSIAS, 2004). Até os anos 90, acreditava-se que as SHs eram essencialmente constituídas por centros aromáticos policondensados com alto grau de substituição, porém, graças as técnicas de espectroscopia de ^{13}C -NMR, pode-se constatar que o grau de aromaticidade era muito menor do que se achava anteriormente. Dessa forma, Schulten e Schnitzer (1993) apresentaram uma nova concepção de modelo estrutural para as SHs, que continham significativo número de porções alifáticas.

Em estudo feito por Piccolo (2001) foi proposto que, diferente dos modelos anteriores que consideravam as SHs como compostos macromoleculares com massa molecular variável, essas SHs poderiam ser formadas por estruturas supramoleculares contendo agregados de moléculas relativamente pequenas mantidas por ligações fracas como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Assim, de acordo com esse modelo e de maneira simplificada, os AF seriam compostos de pequenas micelas estáveis com uma quantidade de grupamentos funcionais ácidos suficientemente grandes para mantê-los dispersos em qualquer valor de pH, devido a repulsão das cargas negativas originadas desses grupos ácidos. Já os AH seriam compostos por associações onde predominam compostos hidrofóbicos que são estabilizados em pH neutro por forças hidrofóbicas dispersivas que, por apresentarem uma menor quantidade de grupos funcionais ácidos, poderiam aproximar-se o suficiente para formar agregados de elevada massa molecular.

De acordo com Schnitzer e Khan (1972) a composição química média dos AF e AH no solo são $\text{C}_{135}\text{H}_{182}\text{O}_{95}\text{N}_5\text{S}_2$ e $\text{C}_{187}\text{H}_{186}\text{O}_{89}\text{N}_9\text{S}$, respectivamente, assim, os AH contém mais C e menos O que os AF, o que indica que os AH são relativamente mais polimerizados que os AF, contendo menos grupamentos funcionais ácidos, por unidade de massa, do que os AF. Essas substâncias podem ser extraídas de diversas fontes, dentre elas as mais comuns são: leonardita, turfa, carvão, solo, resíduo de animais e compostos orgânicos (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

As SHs podem favorecer indiretamente o desenvolvimento das plantas, pelos seus efeitos no solo, e diretamente por influenciarem o transporte de íons, a atividade respiratória, o conteúdo de clorofila, a síntese de ácidos nucleicos e a atividade de várias enzimas (NANNIPIERI; MUCCINI; CIARDI, 1983). Os efeitos benéficos das SHs no desenvolvimento de plantas já foram extensivamente avaliados em diferentes espécies e entre os seus efeitos mais relatados estão os relacionados com o sistema radicular, tais como formação de raízes laterais e adventícias, alongamento celular e formação de pelos radiculares, contribuindo para maior absorção de água e nutrientes (MALIK; AZAM, 1985; SILVA et al., 2000, 2011; CANELLAS et al., 2002; TREVISAN et al., 2010; BALDOTTO et al., 2012; JINDO et al., 2012; MORA et al., 2012).

Nos solos as SHs apresentam alta reatividade, devido as suas propriedades coloidais, o que faz com que elas influenciem na densidade aparente, desfavorecendo a compactação, atuem como agentes cimentantes, contribuindo para uma boa agregação, incrementem tanto a CTC quanto a CTA, pois são compostos com alta capacidade de troca iônica com cargas dependentes do pH, tenham alta capacidade de retenção de água e formem complexos ou quelatos relativamente estáveis com cátions polivalentes como Zn, Cu, manganês (Mn) e Fe, etc, aumentando sua disponibilidade para as plantas (FILHO; SILVA, 2002).

Considerando o avançado estágio de intemperismo dos solos nas regiões tropicais, o que proporciona elevados teores de óxidos de Fe e Al, de argilas de baixa atividade e, conseqüentemente, elevada adsorção de P, as SHs podem contribuir para diminuição desse impasse, uma vez que elas podem ocupar os sítios de adsorção do P no solo e complexar Fe, Al e Ca evitando que estes precipitem o P, tornando-o mais disponível para as plantas. A seguir serão relatados alguns trabalhos nesse sentido.

Rosan, Silva e Maluf (2018) avaliaram a interação entre AH e fertilizantes fosfatados em solos de textura contrastantes e sua consequência no P extraível do solo determinado por diferentes extratores (Bray-1, Mehlich-1, Mehlich-3 e Resina). Os fatores estudados por eles foram: dois solos (Latosolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico), três fertilizantes (Fosfato natural de Araxá, de Bayóvar e SPS) e cinco doses de ácidos húmicos (0; 5; 10; 50 e 100 mg kg⁻¹). Após um período de incubação de 60 dias os autores observaram que os teores de P extraível aumentaram, de modo geral, em ambos os solos quando a fonte fosfatada foi o SPS. A dose de AH que proporcionou os maiores valores de P extraível foi de 50 mg kg⁻¹ para Neossolo Quartzarênico e de 100 mg kg⁻¹ para o Latossolo Vermelho.

Para avaliar o efeito de SHs na solubilidade de P em solos ácidos, Hua et al. (2008) conduziram um teste onde 2.5 g de solo, doses de SHs (0; 0.5 ou 2.5 g) e fosfato monocalcico (0.31 ou 1.25 g de P Kg⁻¹ de solo) foram misturados com 50 mL de água destilada com duas sequencias de adição de P e SHs, uma em que o P foi adicionado antes da SHs e outra em que o P foi adicionado depois das SHs. Os resultados mostraram que independente da ordem de adição, a concentração de P na água aumentou com o aumento da concentração das SHs, em ambas doses de P avaliadas.

Os fertilizantes fosfatados solúveis, de maneira geral, apresentam baixa eficiência agronômica em solos muito intemperizados, assim, um novo tipo de superfosfato tem sido proposto para tentar melhorar essa eficiência. O novo produto baseia-se na introdução de agentes quelantes orgânicos, de preferência AH, durante o processo de produção do SPS. Isso resulta em um produto contendo fosfato monocalcico complexado pelos ácidos húmicos por meio de pontes de Ca, o que, teoricamente, inibiria a fixação do P no solo (ERRO et al., 2012). Diante dessa proposta, Erro et al. (2012) avaliaram a eficiência agronômica de quatro SPS complexados com C orgânico de diferentes materiais húmicos (SSPC) comparado com o SPS em plantas de trigo cultivado em três solos distintos, sendo dois solos ácidos com diferentes teores de MO e um solo alcalino-calcário, em experimento de vasos sob cultivo protegido. Esses autores observaram que os quatro SSPC resultaram em maior produção de massa seca e maior concentração de P na parte aérea comparado ao SPS em todos os solos estudados, evidenciando os efeitos positivos dessa complexação.

Seguindo nessa mesma linha de pesquisa, Herrera et al. (2016) avaliaram o efeito acumulado em três anos da aplicação de duas fontes fosfatadas, o SPS e um SSPC, no rendimento de grãos e nas mudanças na labilidade de P no solo. O rendimento acumulado de grãos aumentou linearmente com o aumento da dose de P e os maiores índices de eficiência agronômica foram obtidos com doses intermediárias de P, especialmente quando o SSPC foi utilizado. Assim, os autores concluíram que o SSPC pode aumentar a disponibilidade de P no solo e melhorar o rendimento de grãos em condições de campo.

Diante de todos os benefícios supracitados, tem-se observado um aumento do uso das SHs na agricultura, porém, sua aplicação deve ser realizada de forma consciente, uma vez, que seus efeitos são dependentes não apenas das fontes utilizadas, mas também da sua concentração, do tipo de solo e do genótipo da espécie em questão.

Referências

- ABBASI, M. K.; MUSA, N.; MANZOOR, M. Mineralization of soluble P fertilizers and insoluble rock phosphate in response to phosphate-solubilizing bacteria and poultry manure and their effect on the growth and P utilization efficiency of chilli (*Capsicum annuum* L.). **Biogeosciences**, v. 12, p. 4607–4619, 2015.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145–1154, 2002.
- ANDA. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2006.
- ANDA. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2016.
- ANDA. **Mercado de Fertilizantes Janeiro-Dezembro/2017**. Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2018. Disponível em: < <http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2018.
- ARAÚJO, A. P.; MACHADO, C. T. T. Fósforo. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p. 253–280.
- ARCAND, M. M.; SCHNEIDER, K. D. Plant- And microbial-based mechanisms to improve the agronomic effectiveness of phosphate rock: A review. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 78, p. 791–807, 2006.
- AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entre camadas e clorita. In: MELO, V.; ALLEONI, L. (Ed.). **Química e mineralogia do solo - Parte I**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 381–426.
- BALDOTTO, L. E. B.; BALDOTTO, M. A.; SOARES, R. R.; MARTINEZ, H. E. P.; VENEGAS, V. H. A. Adventitious rooting in cuttings of croton and hibiscus in response to indolbutyric acid and humic acid. **Revista Ceres**, v. 59, p. 476–483, 2012.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856–881, 2014.
- BANSIWAL, A. K.; RAYALU, S. S.; LABHASETWAR, N. K.; JUWARKAR, A. A.; DEVOTTA, S. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4773–4779, 2006.
- BARRER, R. M.; MACLEOD, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 1290-1300, 1955.
- BARROW, N. J. Reaction of Anions and Cations with Variable-Charge Soils. **Advances in Agronomy**, v. 38, p. 183–230, 1985.

BASOGLU, F. T.; BALCI, S. Catalytic properties and activity of copper and silver containing Al-pillared bentonite for CO oxidation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1106, p. 382–389, 2016.

BEDIN, I.; FURTINI NETO, A. E.; RESENDE, A. V.; FAQUIN, V.; TOKURA, A. M.; SANTOS, J. Z. L. Fertilizantes Fosfatados E Produção Da Soja Em Solos Com Diferentes Capacidades Tampão De Fosfato. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, n. 27, p. 639–646, 2003.

BENEDITO, D. S. **Eficiência agronômica de fontes alternativas de fósforo e modelo de predição do uso de fosfatos naturais**. 2007.121p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2007.

BENITES, V. M. A importância da pesquisa na avaliação da eficiência das tecnologias em fertilizantes fosfatados no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo** p. 36–38, 2015. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/135594/1/2015-101.pdf>> Acesso em: 07 fev. 2018.

BOLAN, N.; WHITE, R.; HEDLEY, M. A review of the use of phosphate rocks as fertilizers for direct application in Australia and New Zealand. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 30, p. 297–313, 1990.

BOLLAND, M. Residual value for Wheat of Phosphorus from Calciphos, Duchess Rock Phosphate and Triple Superphosphate on a Lateritic Soil in South-Western Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 25, p. 198–208, 1985.

BOLLAND, M.; BOWDEN, J. W. Long-term availability of phosphorus from calcined rock phosphate compared with superphosphate. **Australian Journal of Agricultural Research**, v. 33, p. 1061–1071, 1982.

BRINDLEY, G. W.; SEMPELS, R. E. Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites. **Clay Minerals**, v. 12, p. 229–237, 1977.

BRUNNER, P. H. Substance Flow Analysis as a Decision Support Tool for Phosphorus Management. **Journal of Industrial Ecology**, v. 14, p. 870–873, 2010.

BÜLL, L. T.; LACERDA, S.; NAKAGAWA, J. Termofosfatos: alterações em propriedade químicas em um latossolo vermelho-escuro e eficiência agronômica. **Bragantia**, v. 56, 1997.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; OKOROKOVA-FAÇANHA, A. L.; FAÇANHA, A. R. Humic Acids Isolated from Earthworm Compost Enhance Root Elongation, Lateral Root Emergence, and Plasma Membrane H⁺-ATPase Activity in Maize Roots. **Plant Physiology**, v. 130, p. 1951–1957, 2002.

CEKINSKI, E. Fertilizantes Fosfatados. In: CEKINSKI, E.; CALMONOVICI, C. E.; BICHARA, J. M.; FABIANI, M.; GIULIETTI, M.; CASTRO, M. L. M. M.; SILVEIRA, P. B. M.; PRESSIONOTTI, Q. S. H. C.; GUARDANI, R. (Ed.). **Tecnologia de Produção de Fertilizantes**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990. p. 95–129.

CHEN, Y. P.; REKHA, P. D.; ARUN, A. B.; SHEN, F. T.; LAI, W. A.; YOUNG, C. C. Phosphate solubilizing bacteria from subtropical soil and their tricalcium phosphate solubilizing abilities. **Applied Soil Ecology**, v. 34, p. 33–41, 2006.

CHESWORTH, W.; VAN STRAATEN, P.; SMITH, P.; SADURA, S. Solubility of apatite in clay and zeolite bearing systems: Application to agriculture. **Applied Clay Science**, v. 2, p. 291–297, 1987.

CHEVALIER, S.; FRANCK, R.; SUQUET, H.; LAMBED, J. Al-Pillared Saponites - Part 1.- IR Studies. **Journal of Chemical Society**, v. 90, p. 667–674, 1994.

COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J. A.; MINATO, H.; NICKEL, E. H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D. R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R. A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new Minerals and Mineral names. **Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 1571–1606, 1997.

COOPER, C.; JIANG, J. Q.; OUKI, S. Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 546–551, 2002.

COOPER, J.; LOMBARDI, R.; BOARDMAN, D.; CARLIELL-MARQUET, C. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 57, p. 78–86, 2011.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, p. 292–305, 2009.

CORDELL, D.; WHITE, S. Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. **Sustainability**, v. 3, p. 2027–2049, 2011.

COSTA, E. M.; LIMA, W.; OLIVEIRA-LONGATTI, S. M.; SOUZA, F. M. Phosphate-solubilising bacteria enhance *Oryza sativa* growth and nutrient accumulation in an oxisol fertilized with rock phosphate. **Ecological Engineering**, v. 83, p. 380–385, 2015.

DĄBROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOŚCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, p. 91–106, 2004.

ELOUSSAIEF, M.; SDIRI, A.; BENZINA, M. Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 469–479, 2013.

EPRIKASHVILI, L.; ZAUTASHVILI, M.; KORDZAKHIA, T.; PIRTSKHALAVA, N.; DZAGANIA, M.; RUBASHVILI, I.; TSITSISHVILI, V. Intensification of bioproductivity of agricultural cultures by adding natural zeolites and brown coals into soils. **Annals of Agrarian Science**, v. 14, p. 67–71, 2016.

ERRO, J.; URRUTIA, O.; BAIGORRI, R.; APARICIO-TEJO, P.; IRIGOYEN, I.; TORINO, F.; MANDADO, M.; YVIN, J. C.; GARCIA-MINA, J. M. Organic Complexed Superphosphates (CSP): Physicochemical characterization and agronomical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 2008–2017, 2012.

FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D. da. Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio. **Cerâmica**, v. 60, p. 205–210, 2014.

FILHO, A. V. da S.; SILVA, M. I. V. da. **Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura**. Disponível em: <[http://audienciapublica.ana.gov.br/arquivos/Aud_38_363_importancia da subst humicas.pdf](http://audienciapublica.ana.gov.br/arquivos/Aud_38_363_importancia_da_subst_humicas.pdf)>. Acesso em: 7 fev. 2018.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAVARESCO, J.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; BAYER, C. Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 62–68, 2016.

FIXEN, P. E. World Fertilizer Nutrient Reserves- A View to the Future. In: **Better Crops with Plant Food**. v.93, p. 8–11, 2009.

FRANCISCO, E. A. B. **Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita como fonte alternativa de fósforo para a cultura do arroz**. 2006. 145p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2006.

GERKE, J. Kinetics of soil phosphate desorption as affected by citric acid. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 157, p. 17–22, 1994.

GERSTL, Z.; NASSER, A.; MINGELGRIN, U. Controlled Release of Pesticides into Water from Clay - Polymer Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 3803–3809, 1998.

GHOSAL, P. K.; CHAKRABORTY, T.; BHATTACHARYA, B.; BAGCHI, D. K. Relative Agronomic Effectiveness of phosphate rocks and P adsorption characteristics of an Oxidic Rhodustalf in Eastern India. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 166, p. 750–755, 2003.

GIANNETTO, G. **Zeolitas - características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GIKONYO, E. W.; ZAHARAH, A. R.; HANAFI, M.; A.R., A. Evaluation of residual values of different fertilizers at various rates used in phosphorus recapitalisation of an acid tropical soil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 166, p. 2302–2310, 2006.

HAVLIN, J. L.; TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil Fertility and Fertilizers: An introduction to nutrient management**. 8. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2013. 516p.

HE, Z. L.; BALIGAR, V. C.; MARTENS, D. C.; RITCHEY, K. D.; ELRASHIDI, M. Effect of byproduct, nitrogen fertilizer, and zeolite on phosphate rock dissolution and extractable phosphorus in acid soil. **Plant and Soil**, v. 208, p. 199–207, 1999.

HERRERA, W. F. B.; RODRIGUES, M.; TELES, A. P. B.; BARTH, G.; PAVINATO, P. S. Crop yields and soil phosphorus lability under soluble and humic-complexed phosphate fertilizers. **Agronomy Journal**, v. 108, p. 1692–1702, 2016.

HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Anion Adsorption By Goethite and Gibbsite: I. the Role of the Proton in Determining Adsorption Envelopes. **Journal of Soil Science**, v. 23, p. 177–192, 1972.

HUA, Q.-X.; LI, J.-Y.; ZHOU, J.-M.; WANG, H.-Y.; DU, C.-W.; CHEN, X.-Q. Enhancement of Phosphorus Solubility by Humic Substances in Ferrosols. **Pedosphere**, v. 18, p. 533–538, 2008.

IZA. **Index of Natural Zeolites Datasheets**. International Zeolite Association, 2018. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/default.htm>>. Acesso em: 7 fev. 2018.

JINDO, K.; MARTIM, S. A.; NAVARRO, E. C.; PÉREZ-ALFOCEA, F.; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C.; AGUIAR, N. O.; CANELLAS, L. P. Root growth promotion by humic acids from composted and non-composted urban organic wastes. **Plant and Soil**, v. 353, p. 209–220, 2012.

KAMINSKI, J.; PERUZZO, G. Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo. **Boletim Técnico nº3, Núcleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.**, v. 10, p. 1–10, 1997.

KIRK, G. J. D.; SANTOS, E. E.; SANTOS, M. B. Phosphate solubilization by organic anion excretion from rice growing in aerobic soil: Rates of excretion and decomposition, effects on rhizosphere pH and effects on phosphate solubility and uptake. **New Phytologist**, v. 142, p. 185–200, 1999.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 431–445, 1999.

KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A.; PETRAKIS, D. E.; POMONIS, P. J. REMOVAL OF HERBICIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON Al-PILLARED CLAYS, Fe - Al PILLARED CLAYS AND MESOPOROUS ALUMINA ALUMINUM PHOSPHATES. **Water Research**, v. 34, p. 3123–3136, 2000.

KORNDÖRFER, G. H.; LARA-CABEZAS, W. A.; HOROWITZ, N. EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FOSFATOS NATURAIS REATIVOS NA CULTURA DO MILHO. **Scientia Agricola**, v. 56, p. 391–396, 1999.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 100, p. 275–284, 2003.

LAI, T. M.; EBERL, D. D. Controlled and renewable release of phosphorous in soils from mixtures of phosphate rock and NH₄-exchanged clinoptilolite. **Zeolites**, v. 6, p. 129–132, 1986.

LAL, R. Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security. **Science**, v. 304, p. 1623–1627, 2004.

LETAÏEF, S.; CASAL, B.; ARANDA, P.; MARTÍN-LUENGO, M. A.; RUIZ-HITZKY, E. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 263–277, 2003.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; CUNHA, J. F. da. **Superfosfato Simples**. São Paulo: Gráfica Nagy, 2010.

LOPES, A. S.; SILVA, C. A. P.; BASTOS, A. R. R. RESERVAS DE FOSFATOS E PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS NO BRASIL E NO MUNDO. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para pesquisa da potassa e do fosfato, 2004. p. 13–34.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma introdução. **Química Nova**, v. 22, p. 104–109, 1999.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319p

MALIK, K. A.; AZAM, F. Effect of humic acid on wheat (*Triticum aestivum* L.) seedling growth. **Environmental and Experimental Botany**, v. 25, p. 245–252, 1985.

MANOHAR, D. M.; NOELINE, B. F.; ANIRUDHAN, T. S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. **Applied Clay Science**, v. 31, p. 194–206, 2006.

MCKELVEY, V. E. Phosphate Deposits. **U.S. Geological Survey Bulletin**, 1967. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/bul/1252d/report.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2018.

MESSIAS, R. A. **Avaliação estrutural de ácidos Humicos de Vermicomposto E Turfa Por Diferentes técnicas de caracterização**. 2004. 134p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2004.

MINACHEV, K. m; ISAKOV, Y. I.; ISAKOV, T. A. New application of zeolite system in catalytic organic synthesis. In: JACOBS, P. A.; VAN SANTEM, R. A. (Ed.). **Zeolites: Facts, Figure, Future**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1989. p. 1085–1093.

MINHONI, M. T. A.; CARDOSO, J. B. N.; EIRA, A. . Efeito de cinco tipos de matéria orgânica na solubilização microbiana de fosfato de rocha. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, p. 29–35, 1991.

MISAEILIDES, P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, p. 15–18, 2011.

MME. Relatório Técnico 54 - Perfil do Enxofre. **Ministério de Minas e Energia**, p. 44, 2009.

MORA, V.; BAIGORRI, R.; BACAICOA, E.; ZAMARREÑO, A. M.; GARCÍA-MINA, J. M. The humic acid-induced changes in the root concentration of nitric oxide, IAA and ethylene do not explain the changes in root architecture caused by humic acid in cucumber. **Environmental and Experimental Botany**, v. 76, p. 24–32, 2012.

MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E.; VIRGENS FILHO, A. C.; SILVEIRA, R. L. V. A.; ABREU, J. B. R. Avaliação da disponibilidade do fósforo no solo por métodos isotópico, químicos e biológico. **Scientia Agricola**, v. 54, p.1-2, 1997.

MUMPTON, F. A. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3463–3470, 1999.

MUSTELIER, J. L. C. **Tectosilicatos con carateristicas especiales: Las zeolitas naturales**. Madrid: Fundación Gómez-Pardo, 2014.

NANNIPIERI, P.; MUCCINI, L.; CIARDI, C. Microbial biomass and enzyme activities: Production and persistence. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 15, p. 679–685, 1983.

NOVAIS, R. F. de; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F. DE; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. DE; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471–537.

PEREIRA, K. R. D. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PETRANOVSKII, V.; CHAVES-RIVAS, F.; HERNANDEZ ESPINOZA, M. A.; PESTRYAKOV, A.; KOLOBOVA, E. Potential uses of natural zeolites for the development of new materials: Short review. **MATEC Web of Conferences**, v. 85, 2016.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810–832, 2001.

PICKERING, H. W.; MENZIES, N. W.; HUNTER, M. N. Zeolite/rock phosphate - A novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. **Scientia Horticulturae**, v. 94, p. 333–343, 2002.

PRADO, R. M. **Nutrição de Plantas**. São Paulo: UNESP, 2008. 407p.

PROCHNOW, L. I.; ALCARDE, J. C.; CHIEN, S. H. Eficiência Agronômica dos Fosfatos Totalmente Acidulados. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para pesquisa da potassa e do fosfato, 2004. p. 605–663.

REDDY, D. D.; RAO, A. S.; REDDY, K. S.; TAKKAR, P. N. Yield sustainability and phosphorus utilization in soybean-wheat system on Vertisols in response to integrated use of manure and fertilizer phosphorus. **Field Crops Research**, v. 62, p. 181–190, 1999.

RESENDE, N. das raças de A. da M.; MONTE, M. B. de M.; PAIVA, P. R. P. de. Zólitais Naturais. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 889–915.

RODRIGUES, M.; PAVINATO, P. S.; WITHERS, P. J. A.; TELES, A. P. B.; HERRERA, W. F. B. Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1050–1061, 2016.

ROSAN, S. D.; SILVA, C. A.; MALUF, H. J. G. M. Humic acid-phosphate fertilizer interaction and extractable phosphorus in soils of contrasting texture. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 49, p. 32–42, 2018.

ROSEMARIN, A.; DE BRUIJNE, G.; CALDWELL, I. The next inconvenient truth: Peak phosphorus. **The Broker**, p. 1–6, 2009.

SAMPLE, E. C.; SOPER, R. J.; RACZ, G. J. Reactions of phosphate fertilizers in soils. In: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLE, E. C.; KAMPRATH, E. J. (Eds.) **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 263–310.

SANCHEZ, P. A. Soil fertility and hunger in africa. **Science**, v. 295, p. 2019–2020, 2002.

SANTOS, D. R. Dos; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, p. 576–586, 2008.

SANYAL, S. K.; DATTA, S. K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. In: **Advances in Soil Science**, v.16, p. 1–120, 1991.

SANZ-SAEZ, A.; MORALES, F.; ARRESE-IGOR, C.; ARANJUELO, I. P. Deficiency: A Major Limiting Factor for Rhizobial Symbiosis. In: SULIEMAN, S.; PHAN TRAN, L.-S. (Ed.). **Legume Nitrogen Fixation in Soils with Low Phosphorus Availability**. Springer, 2017. p. 21–39.

SARTOR, L. R.; AZEVEDO, A. C.; ANDRADE, G. R. P. Study of colloidal properties of natural and Al-pillared smectite and removal of copper ions from an aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 36, p. 786–795, 2015.

SARTOR, L. R.; AZEVEDO, A. C. de. Pilarização de argilas e perspectivas de aplicação e de pesquisa agronômica e ambiental. **Ciência Rural**, v. 44, p. 1541–1548, 2014.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Humic Substances in the Environment**. New York: Marcel Dekker, 1972.

SCHOONHEYDT, R. A.; PINNAVAIA, T.; LAGALY, G.; GANGAS, N. Pillared clays and pillared layered solids. *Pure Applied Chemistry*. **Pure Applied Chemistry**, v. 71p-2367-2371, 1999.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. *Nutunvissenschufren*, v. 80, p. 29–30, 1993.

SCHWERTMAN, U.; HERBILLON, A. J. Some Aspects of Fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R.; SANCHEZ, P. (Ed.). **Myths and science of soils of the tropics**. Madison: Soil Science Society America, 1992. p. 47–59.

SILVA, A. C.; CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; DOBBSS, L. B.; AGUIAR, N. O.; FRADE, D. Â. R.; REZENDE, C. E.; PERES, L. E. P. Promoção do crescimento radicular de plântulas de tomateiro por substâncias húmicas isoladas de turfeiras. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 35, p. 1609–1617, 2011.

SILVA, E. D. B.; RESENDE, J. C. F. De; CINTRA, W. B. R. Resposta do feijoeiro a doses de fósforo em solo arenoso. **Ciência Rural**, v. 31, p. 973–977, 2001.

SILVA, R. M. Da; JABLONSKI, A.; SIEWERDT, L.; SILVEIRA JÚNIOR, P. Desenvolvimento das raízes do azevém cultivado em solução nutritiva completa, adicionada de substâncias húmicas, sob condições de casa de vegetação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, p. 1623–1631, 2000.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26–35, 2008.

SMIL, V. P. PHOSPHORUS IN THE ENVIRONMENT : Natural Flows and Human Interferences. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 25, p. 53–88, 2000.

SMIT, A. L.; BINDRABAN, P. S.; SHROEDER, J. J.; CONIJIN, J. G.; G, V. D. M. H. Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments. **Plant Research International**, 2009. 36p.

STAMFORD, N. P.; SANTOS, P. R.; SANTOS, C. E. S.; FREITAS, A. D. S.; DIAS, S. H. L.; LIRA, M. A. Agronomic effectiveness of biofertilizers with phosphate rock, sulphur and *Acidithiobacillus* for yam bean grown on a Brazilian tableland acidic soil. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1311–1318, 2007.

STEEN, I. Phosphorus availability in the 21st Century: management of a non- renewable resource. **Phosphorus and Potassium**, v. 217, p. 25–31, 1998.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1994. 512p.

STOCKER, K.; ELLERSDORFER, M.; LEHNER, M.; RAITH, J. G. Characterization and Utilization of Natural Zeolites in Technical Applications. **Berg- und Hüttenmännische Monatshefte**, v. 162, p. 142–147, 2017.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. 918p.

TIDMORE, J. W. Phosphate studies in solution cultures. **Soil Science**, v. 30, p. 13–32, 1930.

TIESSEN, H. Phosphorus Dynamics in Tropical Soils. In: SIMS, J. T. .; SHARPLEY, A. N. . (Ed.). **Phosphorus: Agriculture and the Environment**. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America e Soil Science Society of America, 2005. p. 253–262.

TOMUL, F.; BASOGLU, F. T.; CANBAY, H. Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 579–593, 2016.

TREVISAN, S.; PIZZEGHELLO, D.; RUPERTI, B.; FRANCIOSO, O.; SASSI, A.; PALME, K.; QUAGGIOTTI, S.; NARDI, S. Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR5 synthetic element in Arabidopsis. **Plant Biology**, v. 12, p. 604–614, 2010.

TSINTSKALADZE, G.; EPRIKASHVILI, L.; URUSHADZE, T.; KORDZAKHIA, T.; SHARASHENIDZE, T.; ZAUTASHVILI, M.; BURJANADZE, M. Nanomodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. **Annals of Agrarian Science**, v. 14, p. 163–168, 2016.

ULRICH, A. E.; FROSSARD, E. On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 694–707, 2014.

USGS. Mineral commodity summaries 2010. **US Geological Survey**, 2010. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2009/mcs2009.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

USGS. 2015 Minerals Yearbook - Phosphate rock [Advance release]. **US Geological Survey**, 2015. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/myb1-2015-phosp.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2018.

USGS. Mineral commodity summaries 2017. **US Geological Survey**, 2017. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2018

VACCARI, D. A. Phosphorus: A Looming. **Scientific American**, p. 54–59, 2009. Disponível em: <<http://web.mit.edu/12.000/www/m2016/pdf/scientificamerican0609-54.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2018

VAN KAUWENBERGH, S. **World phosphate rock reserves and resources**. Muscle Shoals:IFDC 2010.48 p.

VAUGHAN, D. E. W.; LUSSIER, R. J. **Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC)**. In: Proceedings of the fifth International Conference on Zeolites, Naples, 1980. p. 94-101.

VITTI, G. C.; WIT, A.; FERNANDES, B. E. P. Eficiência agronômica dos termofosfatos e fosfatos alternativos. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para pesquisa da potassa e do fosfato, 2004. p. 689–726.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 11–24, 2010.

WATANABE, Y.; YAMADA, H.; IKOMA, T.; TANAKA, J.; STEVENS, G. W.; KOMATSU, Y. Preparation of a zeolite NaP1/hydroxyapatite nanocomposite and study of its behavior as inorganic fertilizer. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 963–968, 2013.

WITHERS, P. J. A.; VAN DIJK, K. C.; NESET, T. S. S.; NESME, T.; OENEMA, O.; RUBÆK, G. H.; SCHOUMANS, O. F.; SMIT, B.; PELLERIN, S. Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: The case of Europe. **Ambio**, v. 44, p. 193–206, 2015.

WU, P.-X.; LIAO, Z.-W. Study on structural characteristics of pillared clay modified phosphate fertilizers and its increase efficiency mechanism. **Journal of Zhejiang University SCIENCE**, v. 6, p. 195–201, 2005.

ZAPATA, E.; ROY, R. Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. **Fertilizer and plant nutrition bulletin 13**. Rome: FAO, 2004.

ZAVARZINA, A. G.; ZAVARZIN, G. A. Humic substances in the early biosphere. **Paleontological Journal**, v. 47, p. 984–988, 2013.

3. INCORPORAÇÃO DE ARGILAS PILARIZADAS OU ZEOLITAS EM FERTILIZANTES FOSFATADOS PARCIALMENTE ACIDULADOS

Resumo

O fósforo (P), elemento essencial para o desenvolvimento das plantas, está presente em baixa disponibilidade em solos tropicais, por formar ligações de alta energia com os principais constituintes desses solos. Com isso, a produção agrícola fica altamente dependente do uso de fertilizantes fosfatados. As fontes fosfatadas solúveis são as mais utilizadas atualmente, porém, apresentam baixa eficiência e alto custo. Assim, o objetivo desse estudo foi desenvolver novos fertilizantes fosfatados de solubilidade lenta a partir da acidulação parcial de diferentes fosfatos naturais incorporando a eles materiais de alta reatividade que sejam capazes de favorecer a dissolução dos fosfatos e prevenir a fixação do P no solo. Experimento de incubação foi conduzido em placas de petri por cinco semanas avaliando os seguintes tratamentos: Três fosfatos naturais, Araxá (FNA), Bayóvar (FNB) e Marrocos (FNM), dois níveis de acidulação (25 e 50% Ac.) e dois aditivos, argilas pilarizadas (APs) e zeólitas (Zeo), sendo os mesmos comparados ao superfosfato triplo (SPT) e o controle. Após o período de incubação o solo foi amostrado na forma de anéis concêntricos, com diâmetros de 15,5; 27; 51 e 86 mm, iniciando pelo centro. A maior difusão foi proporcionada pelo SPT, seguida do FNB e FNM com 50% Ac. com incorporação de Zeo, e FNM com 50% Ac com incorporação de APs. Também foi avaliada a solubilidade em colunas de lixiviação durante 60 dias com percolação periódica de água deionizada. Ao final o solo foi amostrado em camadas (0 - 1; 1 - 2; 2 - 3; 3 - 6 e 6 - 10 cm) para determinar as formas de P acumuladas no perfil. Em todas as colunas que receberam o SPT e as fontes aqui produzidas houve a presença de P na água percolada, na ordem SPT > FNB ou FNM + Zeo + 50% Ac. > FNB ou FNM + APs + 50% Ac. > FNA + APs ou Zeo + 50% Ac. = FNB ou FNM + Zeo + 25% Ac. > FNA + APs ou Zeo + 25% Ac. = FNB ou FNM + APs + 25%Ac. Todas as fontes foram capazes de aumentar significativamente os teores de P lábil e moderadamente lábil no solo, porém, na camada mais próxima ao local de aplicação dos fertilizantes (0 - 1 cm), as fontes contendo APs com 50% de acidulação proporcionaram maiores teores de P lábil quando comparadas com as fontes contendo zeólitas, sob o mesmo nível de acidulação e mesmo fosfato. A eficiência agronômica relativa (EAR) foi avaliada em experimento em casa-de-vegetação por 45 dias com milho. As fontes produzidas a partir dos fosfatos reativos (FNB e FNM) com 50% de acidulação foram as que se mostraram mais promissoras, com EAR acima de 74% quando comparadas com o SPT, sendo boas alternativas às fontes de elevada solubilidade quando se busca um produto com liberação mais gradual de P no solo.

Palavras-chave: Fósforo; Solubilização; Aditivos; Eficiência agronômica

Abstract

Phosphorus (P), an essential element for plant development, is present in low availability in tropical soils because it forms high energy bonds with the main constituents of these soils. Nowadays, the agricultural production still highly dependent on the use of

phosphate fertilizers. Soluble phosphates are the most common sources currently used, however, they have low efficiency and high cost. Thus, the objective of this study was to develop new phosphate fertilizers of slow solubility from the partial acidification of different natural phosphates, incorporating to them materials of high reactivity that are able to favor the dissolution of the phosphates and prevent the fixation of P in the soil. Incubation experiment was conducted on petri dishes for five weeks evaluating the following treatments: three rock phosphates, Araxá (PRA), Bayóvar (PRB) and Morocco (RPM), two acidulation levels (25 and 50% Ac.) and two additives, pillared clays (PCs) and zeolites (Zeo), being compared to triple superphosphate (TSP) and control. After the incubation period the soil was sampled in the form of concentric rings, with diameters of 15,5; 27; 51 and 86 mm, starting at the center. Greater diffusion was provided by TSP, followed by RPB and RPM with 50% Ac. with incorporation of Zeo, and RPM with 50% Ac. with incorporation of PCs. Also, it was evaluated the solubility in leaching columns for 60 days with periodic percolation of deionized water. At the end, the soil was sampled in layers (0 - 1, 1 - 2, 2 - 3, 3 - 6 and 6 - 10 cm) to determine the P forms accumulated in the profile. In all the columns that received the TSP and the sources produced here there was a presence of P in the percolated water, in the order TSP > RPB or RPM + Zeo + 50% Ac. > RPB or RPM + PCs + 50% Ac. > RPA + PCs or Zeo + 50% Ac. = RPB or RPM + Zeo + 25% Ac. > RPA + PCs or Zeo + 25% Ac. = RPB or RPM + PCs + 25% Ac. All the sources were able to significantly increase the levels of labile and moderately labile P in the soil, but in the layer closest to the fertilizer granules (0 - 1 cm), the sources containing PCs with 50% of acidulation provided higher levels of P when compared to sources containing zeolites under the same level of acidulation and even phosphate. The relative agronomic efficiency (RAC) was evaluated in a greenhouse experiment for 45 days with maize. The sources produced from the reactive phosphates (RPB and RPM) with 50% of acidulation were the most promising, with RAS above 74% when compared to SPT, being good alternatives to high soluble sources when searching a product with more gradual P release in the soil.

Keywords: Phosphorus; Solubilization; Additives; Relative agronomic efficiency

3.1. Introdução

O P exerce função importante no metabolismo das plantas, estando envolvido em processos como transferência de energia da célula, respiração e fotossíntese (LAMBERS; PLAXTON, 2015), o que faz dele um elemento essencial e insubstituível. As plantas absorvem o P da solução do solo na forma de íons fosfatos, principalmente, H_2PO_4^- (ROBERTS; JOHNSTON, 2015). No entanto, os solos, especialmente os tropicais, apresentam baixos teores de P considerado disponível para as plantas. A baixa disponibilidade natural de P nesses solos é resultado da sua alta afinidade com os constituintes dos solos e as reações de adsorção e precipitação, que assumem um papel de grande importância nesse contexto (SHEN et al., 2011).

Diante da limitada disponibilidade de P nos solos, a produção agrícola fica altamente dependente do uso de fertilizantes. Os fertilizantes fosfatados são produzidos a partir das rochas fosfatadas, um recurso natural não renovável. Cerca de 80% das rochas fosfatadas mineradas anualmente é utilizada para fabricação de fertilizantes. A possibilidade desse recurso se esgotar compromete a produção mundial de alimentos. Estudos de campo mostram que a eficiência dos fertilizantes fosfatados raramente excede os 25%, sendo mais comum ficar entre 10 e 15% (ROBERTS; JOHNSTON, 2015). Com isso, a disponibilidade futura de P, essencial para a produção de alimentos, depende, dentre outros fatores, do desenvolvimento de novas tecnologias que torne seu uso mais eficiente. As fontes fosfatadas mais utilizadas na agricultura são as de elevada solubilidade em água, ou seja, apresentam rápida dissolução no solo, o que favorece as reações de precipitação e adsorção. Aproximadamente três dias após a aplicação dessas fontes no solo grande parte do seu P (as vezes mais da metade) se transforma em formas que não estão disponíveis para as plantas (KHASAWNEH; HASHIMOTO; SAMPLE, 1979; PAGLIARI; STROCK; ROSEN, 2010; RAJPUT et al., 2014), o que faz com que a eficiência dessas fontes seja muito baixa.

A incorporação de materiais com alta capacidade de adsorção e/ou elevada capacidade de troca catônica (CTC), como argilas pilarizada (APs) e zeólitas à fosfatos parcialmente acidulados pode ser uma alternativa para obter-se fertilizantes fosfatados mais eficientes agronomicamente. Isso porque o P liberado inicialmente dos fosfatos parcialmente acidulados pode saturar os sítios ácidos das APs ou ocupar os espaços porosos das zeólitas antes de serem adsorvidos ao solo, ficando disponível por mais tempo para as plantas, além disso o cálcio (Ca) liberado junto com o P pode se ligar a CTC das APs e das zeólitas favorecendo a solubilização do fosfato que não reagiu com o ácido, evitando também a retrogradação do P (PICKERING; MENZIES; HUNTER, 2002; WU; LIAO, 2005).

Diante do exposto, o objetivo desse estudo foi desenvolver novos fertilizantes fosfatados de solubilidade lenta a partir da acidulação parcial (25 e 50%) de diferentes fosfatos naturais, Araxá (FNA), Bayóvar (FNB) e Marrocos (FNM), incorporando a eles materiais de alta reatividade, como as argilas pilarizadas (APs) e as zeólitas

3.2. Material e Métodos

Tanto a produção dos fertilizantes como a condução dos experimentos deste estudo foram realizados nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

3.2.1. Preparo e caracterização dos fertilizantes

As matérias primas utilizadas na produção dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados avaliados neste estudo foram APs, zeólitas, FNs de diferentes origens, Araxá (FNA), Bayóvar (FNB) e Marrocos (FNM), e ácido sulfúrico. As características dos FNs, quanto aos seus teores de P_2O_5 , estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos fosfatos naturais quanto aos teores de P_2O_5 total e solúvel em ácido cítrico (AC 2% (1:100)).

Fosfato Natural	Fósforo (P_2O_5)	
	Total	AC 2% (1:100)
	-----%	
Araxá	29,9	5,7
Bayóvar	28,9	14,8
Marrocos	30,0	9,0

3.2.1.1. Produção dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados aditivados com argilas pilarizadas (APs)

Os fertilizantes foram produzidos baseando-se na metodologia descrita por Wu e Liao (2005). Sendo assim, antes de produzir os fertilizantes foi necessário pilarizar as argilas. As argilas utilizadas para pilarização foram provenientes de uma rocha natural, a bentonita, rica em montmorilonita (argilomineral 2:1 expansivo), originalmente policatiónico. A bentonita foi fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste S.A., denominada comercialmente de BRASGEL.

Inicialmente, a bentonita foi finamente moída, fracionada e purificada a fim de eliminar suas frações mais grosseiras e diminuir suas impurezas. A purificação do material se deu pela extração do ferro Fe secundário pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (MEHRA; JACKSON, 1960). Após a purificação, o material foi disperso em solução de

Na_2CO_3 $0,1 \text{ g L}^{-1}$ com agitação contínua durante aproximadamente 12 horas e passado em peneira de 270 mesh (0,053 mm) para separar a areia.

As argilas purificadas e fracionadas foram pilarizadas com hidróxido de alumínio baseando-se na metodologia descrita por Narayanan e Deshpande (2000). A solução pilarizante foi preparada em temperatura ambiente por meio de gotejamento de solução de NaOH $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sob constante agitação magnética e taxa de gotejamento máxima de 1 mL min^{-1} . Ao término do gotejamento, a solução pilarizante permaneceu sob agitação por um período de 15 horas, sendo que nas duas primeiras horas de agitação a solução foi aquecida à temperatura de 60°C e o restante do tempo foi mantida em temperatura ambiente. Durante este período, uma suspensão de argila a 1% (m/m) foi preparada com água deionizada e mantida em mesa agitadora a fim de possibilitar a expansão do material a ser pilarizado.

Para pilarização da argila, a solução pilarizante foi gotejada na suspensão de argila a uma taxa máxima de 5 mL min^{-1} , sob agitação magnética constante. Após o gotejamento de toda a solução pilarizante, o material permaneceu sob 20 horas de agitação. O produto resultante foi lavado com água deionizada para retirada de todo cloro livre, que foi constatado pelo teste com nitrato de prata. Por fim, a argila foi levada para estufa a 50°C para retirada da umidade e, posteriormente, calcinada à 350°C . Para confirmação se houve pilarização, as argilas foram submetidas à difratometria de raios X (DRX), em aparelho Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$, empregando o método da lâmina em pó. Quando saturada com Na^+ , a argila natural apresentou espaçamento basal de 1,4 nm. Após a intercalação do polihidroxidação de Al (pilarização) e calcinação a 350°C , observa-se que a argila expandiu e alcançou o valor de espaçamento basal de 1,8 nm, evidenciando que a pilarização foi efetiva (Figura 1). Na tabela 2 são apresentadas as características químicas das argilas pilarizadas.

Após a obtenção das APs deu-se início à produção dos fertilizantes parcialmente acidulados. A quantidade de ácido aplicada foi baseada nas proporções definidas a partir da seguinte reação: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 6,5 \text{ H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}$. Assim, 10 g de APs foram misturadas a 100 g de cada rocha fosfatada estudada e, então, esta mistura foi colocada para reagir com 36,76 e 18,38 mL de uma solução de ácido sulfúrico 50%, quantidades de solução correspondentes a acidulação de 50 e 25%, respectivamente.

A mistura resultante passou por um período de cura de 7 dias, sendo, em seguida, seca em estufa, moída, passada em peneira de 60 mesh (0,250 mm) e granulada em um granulador tipo prato por via úmida, que consistiu na aplicação de uma solução ligante a base de dextrina (10% m/v) sobre a mistura seca para obtenção dos grânulos. Os grânulos formados foram secos em estufa com circulação forçada de ar a 45 °C até peso constante e em seguida padronizados em grânulos de tamanho entre 2 a 3 mm (Figura 2).

Figura 1. Difratomogramas de Raios X da argila natural e da argila pilarizada à 350 °C.

Tabela 2. Composição química total por espectroscopia de Fluorescência de Raios X, CTC e CMAP das argilas pilarizadas.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	CTC ¹	CMAP ²
	-----%-----							mmol _c kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Argila pilarizada	35,7	23,7	0,2	6,6	4,0	0,5	0,04	676	5527

¹determinada de acordo com USDA (2004); ²determinada de acordo com Alvarez et al. (2000).

Figura 2. Etapas do processo de granulação dos fertilizantes: (A) Granulador tipo prato rotativo de bancada; (B) produto pronto para ser granulado; (C) Pequena porção do produto adicionado no granulador para dar início ao processo; (D) grânulos dos fertilizantes em formação; (E) Produto pronto para ser utilizado.

Os fertilizantes fosfatados obtidos foram caracterizados quanto aos teores de P_2O_5 total, extraído com ácido nítrico + clorídrico, e quanto aos teores de P_2O_5 solúvel em água e em citrato neutro de amônio + água, de acordo com as metodologias do Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2007) (Tabela 3).

Tabela 3. Caracterização dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados e aditivados com argila pilarizada quanto aos teores de P_2O_5 total, solúvel em água (H_2O) e Citrato Neutro de Amônio + água (CNA + H_2O).

Fertilizantes produzidos	Fósforo (P_2O_5)		
	Total	H_2O	CNA + H_2O
	-----%-----		
FNA + AP + 50% acidulação	20,18	7,53	7,66
FNA + AP + 25% acidulação	23,34	2,82	5,07
FNB + AP + 50% acidulação	21,71	7,31	6,92
FNB + AP + 25% acidulação	23,66	3,33	4,67
FNM + AP + 50% acidulação	21,65	6,77	6,47
FNM + AP + 25% acidulação	23,75	2,86	3,67

FNA: Fosfato natural de Araxá; FNB: Fosfato natural de Bayóvar; FNM: Fosfato natural de Marrocos; AP: Argila Pilarizada.

3.2.1.2. Produção dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulado aditivados com zeólitas

As zeólitas naturais avaliadas neste estudo foram fornecidas pela empresa CeltaBrasil, oriundas da Eslováquia. Suas características químicas estão apresentadas na tabela 4. Antes de dar início a produção dos fertilizantes, as zeólitas naturais foram moídas

até passarem em peneira de 60 mesh, para aumentar sua área superficial específica. Após este processo, o preparo do fertilizante seguiu a mesma metodologia descrita no item 3.2.1.1, onde 10 g de zeólitas foram misturadas aos FNs e em seguida essa mistura foi acidulada parcialmente, passando por um período de cura de sete dias.

Tabela 4. Análises químicas total por espectroscopia de Fluorescência de Raios X, CTC e CMAP das zeólitas naturais.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	CTC	CMAP
	-----%-----							mol kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹
Zeólita	51,3	14,6	1,5	1,9	3,3	0,2	0,9	1450	31

¹determinada de acordo com Farkaš, Rožić e Barbaric-Mikočević, (2005); ²determinada de acordo com Alvarez et al. (2000).

Ao fim deste período, os produtos obtidos foram secos, moídos, peneirados, granulados e caracterizados quanto aos teores de P₂O₅ total, extraído com ácido nítrico mais clorídrico, e quanto aos teores de P₂O₅ solúvel em água e em citrato neutro de amônio + água, de acordo com as metodologias do Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA (BRASIL, 2007) (Tabela 5).

Tabela 5. Caracterização dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados aditivados com zeólitas quanto aos teores de P₂O₅ total, solúvel em água (H₂O) e Citrato Neutro de Amônio + Água (CNA + H₂O).

Fertilizantes produzidos	Fósforo (P ₂ O ₅)		
	Total	H ₂ O	CNA + H ₂ O
	-----%-----		
FNA + Zeo + 50% acidulação	20,3	2,01	9,24
FNA + Zeo + 25% acidulação	23,5	2,65	5,05
FNB + Zeo + 50% acidulação	21,2	5,05	8,00
FNB + Zeo + 25% acidulação	23,7	6,19	3,91
FNM + Zeo + 50% acidulação	22,0	7,53	6,16
FNM + Zeo + 25% acidulação	24,0	5,56	3,27

FNA: Fosfato natural de Araxá; FNB: Fosfato natural de Bayóvar; FNM: Fosfato natural de Marrocos; Zeo: Zeólitas.

3.2.1.3. Difractometria de raios X

Após a obtenção dos fertilizantes foi realizada análises de difração de raios X (DRX) para caracterizá-los quanto as mudanças estruturais e mineralógicas que ocorreram nos FNs. Para tanto, foi empregado o método da lâmina em pó. Os difratogramas foram gerados

utilizando o aparelho Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$, com intervalo de análise de 5 a $60^\circ 2\theta$.

3.2.2. Difusão e disponibilidade do P proveniente dos fertilizantes

O solo utilizado no experimento de difusão, classificado como Latossolo Vermelho Amarelo distrófico de textura arenosa (EMBRAPA, 2013), contendo baixo teor de P, foi coletado na camada de 0-20 cm, em região produtora de cana-de-açúcar, no município de Agudos-SP. Os atributos químicos e físicos do solo foram determinados seguindo as metodologias descritas por Raji et al. (2001) e Bouyoucos (1962), respectivamente. Os óxidos de ferro (Fe_d) e alumínio (Al_d) pedogênicos foram quantificados por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) a 80°C (MEHRA; JACKSON, 1960) e os óxidos de ferro (Fe_o) e alumínio (Al_o) de baixa cristalinidade (amorfo), por oxalato de amônio 0.2 mol L^{-1} (SCHWERTMANN, 1964). Sua composição mineralógica foi determinada utilizando difratometria de raios-X (DRX) (Figura 3). A capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) foi determinada de acordo com Alvarez et al. (2000). Os resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas estão apresentados na tabela 6.

Figura 3. Difratomogramas de Raios X do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico de textura arenosa utilizado no experimento de difusão de P. a) óxidos de Fe concentrado, lamina em pó. Minerais identificados: Goethita (Gt), Hematita (Hm) e Halita (Hl). (b) Sequência de difratogramas de Raios X, argila desferrificada (K^+ na temperatura ambiente (K-25), K^+ aquecido a 300 °C (K-300), K^+ aquecido a 500 °C (K-500), Mg^{2+} na temperatura ambiente (Mg-25) e Mg^{2+} solvatada com etilenoglicol (Mg-EG)), lâmina orientada. Minerais identificados: Caulinita (Ct), Gibbsita (Gb) e Anatásio (An).

A fim de elevar a saturação por base à 70% foi aplicado ao solo carbonato de cálcio e magnésio (p.a), em quantidade definida a partir da análise de solo, na proporção 3:1, respectivamente, ficando este incubado por 15 dias, mantendo a umidade em torno de 70% da sua capacidade máxima de retenção de água. Para determinar a capacidade máxima de retenção de água (CMRA) pesou-se, em triplicata, 50 g de solo em um funil de vidro contendo papel filtro (faixa azul – filtragem lenta) posicionado sobre um erlenmeyer de 100 ml. O solo recebeu, então, 50 ml de água deionizada e o funil foi coberto com filme PVC para não haver evaporação da água. O mesmo procedimento foi realizado sem amostra de solo a fim de descontar a água retida pelo papel filtro. O período de percolação foi de 24 horas. Após esse

tempo, obteve-se o volume de água percolada, possibilitando, assim, calcular a CMRA. Os atributos químicos do solo após sua correção estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas do solo utilizado no experimento de incubação antes e após a correção.

	pH	MO	P resina	S	Al ³⁺	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC	m	V
	CaCl ₂	g dm ⁻³	--mg dm ⁻³ --		-----		mmol _c dm ⁻³	-----				--%--	
Antes da correção	4,3	10	4	5	4	16	7	3	0,6	10,6	26,6	27	40
	Granulometria			DCB				Oxalato			CMAP		
	Argila	Silte		Areia	Fe _d	Al _d	Fe _{ox}	Al _{ox}					
	-----g kg ⁻¹ -----												mg kg ⁻¹
	75	37		888	5,13	0,99	0,31	1,39					157
Após a correção	pH	P resina	S	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC				V
	CaCl ₂	---mg dm ⁻³ ---			-----	mmol _c dm ⁻³	-----						%
	5,2	4	142	12	21	6	1,7	28,7	40,7				71

O experimento de difusão foi conduzido em placas de petri adotando metodologia semelhante à descrita por Degryse e McLaughlin (2014). Placas de petri com 86 mm de diâmetro e 11 mm de altura contendo 78 g de solo seco e corrigido receberam água destilada em quantidade suficiente para atingir 60% de sua CMRA. Após o umedecimento, as placas foram vedadas com filme de PVC, recobertas com papel alumínio e pré-incubadas por 24 horas em ambiente com temperatura controlada à 26 °C, a fim de garantir maior uniformidade na distribuição da água que foi aplicada sobre as amostras de solo.

Após as 24 horas de pré-incubação as placas foram abertas e um grânulo de cada fertilizante correspondente a cada tratamento, contendo em torno de 5 mg de P, foi colocado exatamente no centro das placas, sendo ligeiramente pressionados no solo. As placas montadas contendo os tratamentos foram novamente vedadas com filme de PVC e recobertas com papel alumínio, para evitar perdas de água e passagem de luz. Ao final, as placas foram etiquetadas e levadas para sala com temperatura controlada a 26 °C, onde permaneceram incubadas durante cinco semanas (Figura 4).

Figura 4. Etapas da montagem do experimento de difusão: (A) placa de petri contendo o solo umedecido; (B) adição do grânulo de fertilizante no centro da placa; (C) placa após adição do grânulo de fertilizante; (D) placas etiquetadas; (E) placas vedadas com filme PVC; (F) placas cobertas com papel alumínio prontas para serem incubadas.

O experimento foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado, com 4 repetições. Os tratamentos foram: FNA+APs+50%Ac.(T1); FNA+APs+25%Ac.(T2); FNA+Zeo+50%Ac.(T3); FNA+Zeo+25%Ac.(T4); FNB+APs+50%Ac.(T5); FNB+APs+25%Ac.(T6); FNB+Zeo+50%Ac.(T7); FNB+Zeo+25%Ac.(T8); FNM+APs+50%Ac.(T9); FNM+APs+25%Ac.(T10); FNM+Zeo+50%Ac.(T11); FNM+Zeo+25%Ac.(T12), SPT(T13) e Controle(T14).

3.2.2.1. Atributos avaliados

Ao fim do período de incubação as placas foram abertas e o solo foi amostrado na forma de anéis concêntricos com auxílio de cilindros de metal confeccionados exclusivamente para este fim. Os raios das secções de solo amostradas foram de 0 – 7,75; 7,75 - 13,5; 13,5 - 25,5 e 25,5 - 43 mm, iniciando a partir do grânulo central (Figura 5). Após a amostragem o solo foi seco a 40 °C para posterior realização das análises químicas.

Em cada secção do solo amostrada foi determinado o pH em água, o P disponível e o P total. Para determinação do pH, 10 mL de água destilada foi adicionada em tubo falcon contendo 1 g de solo, seguido de agitação à 180 rpm, durante 5 minutos em mesa horizontal.

Após o tempo de agitação, as amostras ficaram em repouso durante 15 minutos e então o pH foi determinado em pHmetro de bancada digital, modelo DM-23 Digimed. Devido à baixa quantidade de solo nas secções das placas, foi necessário diminuir a quantidade de solo para determinação do pH, porém, manteve-se a relação solo:água (1:10) utilizada nos laboratórios de rotina.

Figura 5. Desmontagem do experimento de difusão: (A) anéis amostradores; (B) detalhe do molde utilizado para demarcar as secções a serem amostradas nas placas; (C) demarcação das secções; (D) detalhe das marcações das secções; (E) posicionamento dos anéis amostradores sobre a placa; (F) placa a ser desmontada, anéis amostradores e recipientes plásticos onde o solo de cada secção será armazenado; (G) detalhe da placa desmontada, restando apenas a secção central para ser coletada.

O P disponível foi determinado seguindo a primeira etapa do fracionamento proposto por Hedley, Stewart e Chauhan (1982). Para isso, foi pesado 0,5 g de solo em tubo plástico de 15 mL e adicionado 10 mL de água destilada. Em seguida foi colocado uma lâmina de resina aniônica (1,0 x 2,0 cm) carregada com NaHCO_3 (0,5 mL L^{-1}). Os frascos foram, então, tampados e agitados por 16 horas em agitador do tipo “end-over-end” à 33 rpm. Ao término desse período as resinas foram removidas dos fracos com o auxílio de uma pinça e levemente lavadas com água destilada para remover o solo que pudesse estar aderido a elas. As resinas foram transferidas para outro tubo contendo 10 mL de solução de HCl (0,5 mol L^{-1}), onde permaneceram em repouso durante 90 minutos. Ao fim desse tempo, os tubos foram fechados e agitados em mesa horizontal durante 30 minutos à 150 rpm, de modo que garantisse a movimentação constante da resina. Finalizado esse processo, as resinas foram recuperadas e o P do extrato determinado por colorimetria seguindo a metodologia descrita por Murphy e Riley (1962).

Para determinação do P total seguiu-se a metodologia proposta por Olsen e Sommers (1982) modificada por Gatiboni (2003). Assim, foi adicionado 1 mL de MgCl_2 saturado e 4,0 mL de H_2SO_4 concentrado em tubo de digestão contendo 0,05 g de solo que estavam posicionados sobre bloco digestor aquecidos à 200 °C, onde permaneceram por 90 minutos. Após este período, os tubos foram retirados do bloco até que esfriassem e a temperatura do bloco baixasse para 100 °C. Nestas condições, as amostras receberam 3 mL de H_2O_2 concentrado e foram levadas novamente ao bloco aquecido à 100 °C por mais 60 minutos. Por fim, as amostras foram transferidas para balão volumétrico de 100 mL e seu volume completado com água destilada. O P do extrato foi determinado por colorimetria seguindo os passos descritos por Murphy e Riley (1962).

3.2.3. Avaliação da solubilidade dos fertilizantes no solo

O solo utilizado no experimento de solubilidade dos fertilizantes foi um Latossolo vermelho-amarelo de textura média com baixo teor de P disponível, coletado na camada de 0 – 20 cm, em área experimental da ESALQ/USP, Piracicaba - SP. De acordo com as metodologias descritas no item 3.2.2, foram determinados os atributos químicos antes e após a correção, físicos e mineralógicos do solo e os resultados do estão apresentados na figura 6 e tabela 7. A correção do solo foi feita seguindo os mesmos passos descritos no item 3.2.2.

Figura 6. Difratomogramas de Raios X do Latossolo Vermelho-amarelo de textura média utilizado no experimento de percolação em colunas de lixiviação. a) óxidos de Fe concentrado, lamina em pó. Minerais identificados: Goethita (Gt), Hematita (Hm) e Halita (Hl). (b) Sequência de difratogramas de Raios X, argila desferrificada, (K⁺ na temperatura ambiente (K-25), K⁺ aquecido a 300 °C (K-300), K⁺ aquecido a 500 °C (K-500), Mg²⁺ na temperatura ambiente (Mg-25) e Mg²⁺ solvatada com etilenoglicol (Mg-EG)) lâmina orientada. Minerais identificados: Caulinita (Ct) e Gibbsita (Gb).

Tabela 7. Resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas do solo utilizado no experimento de solubilização antes e após a correção.

Antes da correção	pH	MO	P resina	Al ³⁺	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC	m	V
	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	----- mmol _c dm ⁻³ -----					--%--			
	4,2	4	8	7	15	5	1	<0,9	6,5	21,5	52	30
	Granulometria			DCB			Oxalato			CMAP		
	Argila	Silte	Areia	Fe _d	Al _d	Fe _{ox}	Al _{ox}					
	----- g kg ⁻¹ -----			-----				mg kg ⁻¹				
180	90	730	9,11	1,99	0,27	1,41	295					
Após a correção	pH	MO	P resina	Al ³⁺	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC	m	V
	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	----- mmol _c dm ⁻³ -----					--%--			
	5,1	3	< 3	< 2	11	9	3	<0,9	12,1	23,1	14	52

3.2.3.1. Montagem das colunas de solubilização dos fertilizantes

A solubilidade dos fertilizantes foi avaliada em colunas de lixiviação montadas em tubos de acrílico termoplástico com 2.1 cm de diâmetro interno e 25 cm altura. Em uma das extremidades dos tubos foram acopladas tampas de nylon com um furo no centro, onde foram fixadas mangueiras plásticas para coleta da água percolada. As colunas montadas foram colocadas em um suporte de placa de fibra de madeira de média densidade (MDF), em posição vertical, fabricado exclusivamente para este fim. Abaixo de cada coluna foram colocados potinhos com capacidade de 70 mL para coleta da água percolada. A cada coluna montada e posicionada no suporte foi adicionado 50 g de solo seco e em seguida água destilada até sua saturação. Quando o solo se encontrava totalmente saturado com água, foram adicionados os fertilizantes correspondentes a cada tratamento na dose de 100 mg de P por coluna. Acima de cada suporte foi fixado um kit de soro fisiológico, contendo um equipo acoplado a frascos de 300 mL, que foi adaptado para que fosse possível gotejar água periodicamente, com vazão controlada, sobre as colunas (Figura 7).

Os tratamentos foram: FNA+APs+50%Ac.(T1); FNA+APs+25%Ac.(T2); FNA+Zeo+50%Ac.(T3); FNA+Zeo+25%Ac.(T4); FNB+APs+50%Ac.(T5); FNB+APs+25%Ac.(T6); FNB+Zeo+50%Ac.(T7); FNB+Zeo+25%Ac.(T8); FNM+APs+50%Ac.(T9); FNM+APs+25%Ac.(T10); FNM+Zeo+50%Ac.(T11); FNM+Zeo+25%Ac.(T12); FNA(T13); FNB(T14); FNM(T15); SPT(T16) e controle(T17).

Com o experimento montado, iniciou-se a lixiviação de um volume de 20 mL de água deionizada por vez durante 60 dias. Durante os primeiros 25 dias houve lixiviação diária e após esse período, a cada 3 dias. Os lixiviados foram coletados e o teor de P determinado em espectrofotômetro de absorção, seguindo a metodologia de Murphy e Riley (1962).

Figura 7. Vista geral do experimento de solubilização dos fertilizantes montado em colunas de acrílico.

Ao fim dos 60 dias as colunas foram desmontadas e o solo foi amostrado em camadas de 0-1; 1-2; 2-3; 3-6 e 6-10 cm, iniciando do topo das colunas onde foi adicionado os fertilizantes. Após a amostragem, o solo foi seco a 40 °C para posterior realização do fracionamento de P (figura 8).

Figura 8. Desmontagem do experimento de solubilização dos fertilizantes: (A) medição das camadas a serem amostradas; (B) marcação de cada camada a ser amostrada; (C) amostragem, com o auxílio de um bastão de nylon, das camadas de solo; (D) Detalhe dos cortes de cada camada de solo.

3.2.3.2. Fracionamento de P

Em cada camada de solo amostrada foi realizado o fracionamento químico do P de acordo com a metodologia proposta por Hedley, Stewart e Chauhan (1982), com as modificações feitas por Condon, Goh e Newman (1985).

Em resumo, esta metodologia baseia-se em pesar 0,5 g de solo e submetê-lo a diferentes extratores em ordem sequencial, sendo eles: resina de troca aniônica, extrai P inorgânico (P_{IRTA}), NaHCO_3 0,5 mol L^{-1} , extrai P inorgânico e orgânico (P_{BIC} e P_{OBIC}), NaOH 0,1 mol L^{-1} , extrai P inorgânico e orgânico ($P_{Hid0.1}$ e $P_{OHid0.1}$), HCl 1,0 mol L^{-1} , extrai P inorgânico (P_{HCl}) e NaOH 0,5 mol L^{-1} , extrai P inorgânico e orgânico. Para este estudo foi realizado a extração até o P_{HCl} apenas. A última extração (NaOH 0,5 mol L^{-1}) considera frações mais recalcitrantes no solo, o que não era de interesse.

As leituras dos extratos foram feitas em espectrofotômetro de absorção, seguindo a metodologia de Murphy e Riley (1962). A determinação do P orgânico dos extratos alcalinos (P_{OBIC} e $P_{OHid0.1}$), foi feita de maneira indireta, da seguinte forma: pegou-se uma alíquota dos extratos para fazer digestão com persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em autoclave, obtendo-se o P total. Assim, o P orgânico foi obtido pela diferença entre o P total e o P inorgânico. O P residual ($P_{residual}$) foi determinado pela digestão da amostra com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ após as extrações anteriores. Os compartimentos estimados com as respectivas frações foram: lábil (P_{IRTA} , P_{BIC} e P_{OBIC}), moderadamente lábil ($P_{Hid0.1}$, $P_{OHid0.1}$ e P_{HCl}) e não lábil ($P_{residual}$).

3.2.4. Avaliação da eficiência agrônômica dos fertilizantes fosfatados

Este estudo foi realizado em casa-de-vegetação, utilizando como cultura teste o milho (*Zea mays* L.), híbrido 2B587 da Dow Sementes. O solo foi o mesmo utilizado no experimento de solubilização dos fertilizantes, cujas características químicas, físicas e mineralógicas estão apresentadas na figura 6 e tabela 7. O solo foi seco ao ar e em seguida passado em peneira com malha de 4 mm de abertura. Após a análise e preparo do solo, foi feita a correção de acordo com o que foi descrito no item 3.2.2.

O experimento foi conduzido em vasos plásticos com capacidade para 3 L, que foram revestidos com sacos plásticos contendo 3 kg de solo. Com base na análise de solo, no dia do

plantio foi realizada a adubação básica com macros e micronutrientes e as fontes de P de acordo com os tratamentos. A adubação básica de semeadura consistiu de 20 mg kg⁻¹ de N na forma de nitrato de amônio (32% de N) e 60 mg kg⁻¹ de K₂O na forma de Polihalita (14% de K₂O) em mistura uniforme no volume total do vaso. Foi adicionado também 30 mL por vaso de uma solução contendo: 0,81 mg kg⁻¹ B (H₃BO₃ p.a.), 1,56 mg kg⁻¹ Fe (Fe(NO₃)₂.9H₂O p.a.), 3,66 mg kg⁻¹ Mn (MnSO₄.H₂O p.a.), 4,0 mg kg⁻¹ Zn (ZnSO₄.7H₂O p.a.), 1,33 mg kg⁻¹ Cu (CuSO₄.5H₂O p.a.) e 0,15 mg kg⁻¹ Mo ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O p.a.). Aos 20 dias após a semeadura, as plantas de milho receberam novamente adubação nitrogenada e de micronutrientes, aplicando-se mais 40 mg kg⁻¹ de N na forma de nitrato de amônio diluído em água e mais 30 mL por vaso da solução contendo os micronutrientes.

Os tratamentos avaliados neste experimento foram: FNA+APs+50%Ac.; FNA+APs+25%Ac; FNA+Zeo+50%Ac; FNA+Zeo+25%Ac.; FNB+APs+50%Ac.; FNB+APs+25%Ac.; FNB+Zeo+50%Ac; FNB+Zeo+25%Ac; FNM+APs+50%Ac.; FNM+APs+25%Ac.; FNM+Zeo+50%Ac.; FNM+Zeo+25%Ac.; SPT (fonte padrão); FNA puro; FNB puro; FNM puro e o controle (sem P), totalizando 17 tratamentos. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com 4 repetições, totalizando 68 unidades experimentais. A dose de P aplicada foi de 60 mg kg⁻¹, baseada no teor total de P de cada fertilizante. A homogeneização das amostras correspondentes a cada tratamento foi feita manualmente, em sacos plásticos, retornando as amostras aos vasos logo em seguida.

Os vasos receberam cinco sementes de milho, sendo que dez dias após a semeadura foi realizado o desbaste, deixando duas plantas de milho por vaso. A umidade do solo foi mantida a 70% da sua CMRA durante os 45 dias do experimento. Ao fim deste período, as plantas foram cortadas rente ao solo e as raízes lavadas em água destilada. As amostras de parte aérea e raízes foram acondicionadas em sacos de papel e levadas para estufa com circulação forçada de ar a 75° C até atingir massa constante. Após secas, foram pesadas em balança analítica, para determinação da matéria seca da parte aérea (MSPA) e da raiz (MSR), e moídas para determinação dos teores de P foliar via digestão nítrico-perclórica (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Após o corte das plantas e antes da lavagem das raízes foi coletada amostras de solo de cada vaso para as seguintes determinações: pH em CaCl₂ e Ca, Mg, K e P por resina de troca iônica de acordo com a metodologia descrita por Raij et al. (2001).

O P acumulado nas plantas de milho foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$P_A = ([P] \times MSPA) / 1000$$

ou

$$P_A = ([P] \times MSR) / 1000$$

onde P_A é o P acumulado (mg vaso^{-1}), $[P]$ é a concentração de P no tecido vegetal (mg Kg^{-1}); MSPA é a massa seca da parte aérea (g) e MSR é a massa seca da raiz.

A eficiência agronômica dos fosfatos estudados em relação a fonte de elevada solubilidade em água (SPT), denominada, portanto, eficiência agronômica relativa (EAR) foi obtido a partir da seguinte equação:

$$EAR_i = \frac{Y_i - Y_0}{Y_{SPT} - Y_0} * 100$$

onde Y_i é a produção de matéria seca pela fonte i, Y_{SPT} é a produção de matéria seca pela fonte padrão, o Superfosfato Triplo e Y_0 é a produção de massa seca pelo tratamento controle.

3.2.5. Análises Estatísticas

Todos os dados foram submetidos a análise de normalidade (teste Shapiro-Wilk) e homoscedasticidade (teste de Barlett) a 5% de probabilidade de erro e em seguida analisados pela análise de variância (ANOVA). O teste Scott-Knott ao nível de 5 % de significância foi utilizado para comparações entre as médias dos tratamentos. As análises estatísticas dos dados foram realizadas por meio do pacote estatístico ExpDes (Ferreira et al., 2013) no ambiente estatístico computacional R (R Core Team, 2017).

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Difractometria de raios X dos fertilizantes

A técnica de difração de raios X foi usada para visualizar as alterações ocorridas nos minerais presentes nas rochas após elas serem parcialmente aciduladas e receberem as APs e as zeólitas. Conforme apresentado na figura 9, é possível perceber que nos três fosfatos puros (FNA, FNB e FNM) há a presença dominante do mineral apatita, com alguns picos de

quartzo no FNM. Após a acidulação, observa-se a diminuição da intensidade dos picos de apatita e o aparecimento de picos referentes a sulfatos de cálcio, como gesso e bassanita. Nos fosfatos que receberam 25% de acidulação a diminuição dos picos de apatita foi menos intensa do que aqueles que receberam 50%. Os picos referentes aos sulfatos de cálcio tornaram-se mais intensos com o aumento da acidulação.

Figura 9. Difratomogramas de raios X dos FNs puros e acidulados (25 e 50 %) com incorporação de argila pilarizada (AP) ou zeólita (Zeo), lâminas em pó. FNA = fosfato natural de Araxá; fosfato natural de Bayóvar; FNM = fosfato natural de Marrocos. Minerais identificados: Ap = apatita; Qz = quartzo; Ge = gesso; Ba = bassanita.

A diminuição dos picos de apatita e o aparecimento de picos de sulfato de cálcio ocorreram devido a reação do ácido sulfúrico com parte da apatita. Quando a reação é completa podemos, de maneira simplificada, descrevê-la da seguinte forma: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 +$

$7\text{H}_2\text{SO}_4 + 6,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$. Quando a quantidade de ácido utilizada não é suficiente para reagir com 100% da apatita presente, obtemos os então chamados fosfatos parcialmente acidulados (CEKINSKI, 1990), como os obtidos nesse estudo, e os picos de apatita não desaparecem completamente. A presença de zeólitas ou APs não resultou em diferenças estruturais suficientes para serem notadas nos difratogramas (Figura 9).

O difratograma do FNB apresentou picos de apatita de menor cristalinidade quando comparado aos outros fosfatos puros (FNA e FNM). Essa menor cristalinidade é evidenciada por picos mais largos e de menor intensidade devido a ocorrência de substituições isomórficas do fosfato pelo carbonato. Em função dessa característica, o FNB se mostrou mais susceptível à solubilização, tendo quase desaparecido os picos de apatita após a sua acidulação (Figura 9). Esses resultados concordam com os obtidos por Mattiello et al. (2016) e Santos et al. (2016) que, ao estudarem a produção de fertilizantes fosfatados a partir de resíduos ácidos da indústria metalúrgica e diferentes rochas, entre elas o FNB e o FNA, observaram a maior vulnerabilidade do FNB à acidulação quando comparado às outras rochas não reativas.

De acordo com Dorozhkin (2012) vários fatores influenciam na solubilidade da apatita, dentre eles os mais relevantes são a composição da rocha, o tamanho das partículas e a força e composição do ácido utilizado. Nesse estudo, a menor quantidade de ácido sulfúrico utilizada (25%) foi capaz de alterar a estrutura cristalina das rochas fosfatadas, gerando sulfatos de cálcio (gesso e bassanita) e transformando parte da apatita em formas mais solúveis de P (fosfato monocálcico, por exemplo). A presença de formas mais solúveis de P nesses produtos é embasada pela maior solubilidade em água (Tabelas 3 e 5) quando comparada aos FNs puros, cujo solubilidade em água é praticamente nula. Assim, mesmo nos produtos de menor acidulação, espera-se que sua eficiência agronômica aumente de acordo com as mudanças estruturais promovidas em relação aos fosfatos puros.

3.3.2. Difusão do P e mudança no pH do solo

3.3.2.1. Mudança no pH do solo

Todas as secções amostradas dos solos que receberam os fertilizantes fosfatados, inclusive o SPT, aumentaram o pH em relação ao controle (Figura 10), porém, com o distanciamento do local de aplicação do grânulo essa diferença, de maneira geral, foi se tornando menor. Na primeira secção, onde o efeito foi mais pronunciado, os fertilizantes que proporcionaram maiores incrementos no pH foram o SPT e todos aqueles produzidos a partir dos fosfatos reativos (T5, T6, T7, T9, T11, T12), a exceção do T8 e T10 (Figura 10). Diante disso, a capacidade que esses fertilizantes tiveram de alterar o pH do solo não parece ter relação com a presença das APs e das zeólitas na sua formulação, mas sim com a maior solubilidade dos fosfatos. Concordando com estes resultados, Cesar (2016), ao avaliar a difusão de P proveniente de várias fontes fosfatadas em dois solos tropicais com textura contrastantes, observou que todas as fontes fosfatadas avaliadas, entre elas o SPT puro e associado ao FNB, foram capazes de aumentar o pH de ambos os solos próximo ao local de aplicação do fertilizante.

Figura 10. pH do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes. Letras minúsculas iguais nas colunas referentes à mesma secção, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

Quando um fertilizante fosfatado solúvel ou parcialmente solúvel entra em contato com o solo ocorre, primeiramente, o umedecimento dos grânulos. A água do solo se movimenta em direção aos poros dos grânulos, predominantemente por fluxo capilar e transferência de vapor, e partir daí inicia-se uma série de reações (HETTIARACHCHI et al., 2014). Uma das primeiras alterações que ocorre ao redor do grânulo é alteração do pH. Diferentemente do que foi observado nesse estudo, esperava-se que os fosfatos parcialmente acidulados e o SPT diminuíssem o pH no solo próximo ao local de aplicação, devido à natureza ácida da sua solução saturada (LINDSAY; FRAZIER; STEPHENSON, 1962) e pelo deslocamento do H^+ da superfície dos colóides para a solução do solo, causando aumento da concentração de Ca (cátion acompanhante do P) (MONTALVO; DEGRYSE; McLAGHLIN, 2014). Esse efeito acidificante da dissolução dos fertilizantes que contém o fosfato monocálcico como principal componente já foi relatado por vários trabalhos. No caso

do SPT, por exemplo, sua reação de dissolução provoca uma solução saturada cujo pH varia entre 1.0 e 1.5 (LINDSAY, 1979).

Nesta mesma linha, Lombi et al. (2004a) estudando a labilidade, mobilidade e solubilidade de diferentes fertilizantes fosfatados em solos calcários e não calcários, observaram que os fertilizantes estudados, dentre eles o SPT, proporcionaram diminuição significativa do pH no solo até uma distância de 13,5 mm do local de aplicação do grânulo. Resultados similares a estes foram relatados por esses mesmos autores em outro estudo realizado apenas em solos calcários (LOMBI et al. 2004b). Silva (2013) avaliou a difusão do P proveniente de fertilizantes tradicionais e com solubilidade reduzida em um Neossolo Quartzarênico, e observou que todos os fertilizantes que continham o fosfato monocálcico como componente principal foram capazes de diminuir o pH do solo próximo ao ponto de aplicação dos fertilizantes.

Nascimento et al. (2018) ao estudar a difusão do P proveniente de fosfatos de cálcio, magnésio e amônio, em solos do Brasil e dos Estados Unidos, observaram que o fosfato de cálcio (SPT) foi capaz de diminuir o pH em todos os solos estudados, porém, essa diminuição foi mais significativa no solo cujo pH inicial era 8.0 (alcalino). Além das características ácidas dessa fonte e do deslocamento do H^+ da CTC do solo induzido pelo aumento da concentração de Ca, os autores explicam, com base no trabalho de Cerozi e Fitzsimmons (2016), que os íons fosfatos apresentam três constantes de protonação (pH 2.1, 7.2 e 12.6). Assim, quando o íon fosfato é adicionado em solos com pH superior a 7.2 há uma tendência desse íon se desprotonar, ou seja, doar H^+ para a solução levando a diminuição do pH do solo.

Diante de várias evidências de que o pH do solo ao redor do grânulo iria diminuir com a dissolução dos fosfatos estudados, os resultados contraditórios observados nesse estudo e no realizado por Cesar (2016) pode ser explicado pelas reações de adsorção específica do P ($H_2PO_4^{2-}$) à superfície dos óxidos de Fe e Al, que libera OH^- para a solução do solo e protona os íons fosfatos, que retiram o H^+ da solução do solo (GOLDEN et al., 1991; CEROZI; FITZSIMMONS, 2016). É importante destacar que a maioria dos solos em que houve diminuição do pH ao redor dos grânulos dos fertilizantes tratava-se de solos calcários ou alcalinos, com características bastante diferentes do solo utilizado nesse estudo. Assim, os resultados contrastantes podem ser atribuídos a essas diferenças, uma vez que em solos com altos valores de pH a precipitação do P com o Ca torna-se um dos principais mecanismos que

imobilizam o P, reação que não libera OH^- para o meio como no caso da adsorção aos oxihidróxidos de Fe e Al (HETTIARACHCHI et al., 2006).

3.3.2.2. Difusão do fósforo disponível (P resina)

O SPT foi a fonte que apresentou maior teor de P disponível no solo até os 25,5 mm do ponto de aplicação do grânulo. Embora menor que no SPT, os fertilizantes produzidos a partir do FNB e do FNM com 50% de acidulação contendo APs e zeólitas na formulação (T5, T7, T9 e T11) apresentaram também valores altos de P disponível na primeira secção (< 7,75 mm) e não houve diferença entre eles, com níveis de P disponível superiores aos proporcionados pelos demais fosfatos (T1, T2, T3, T4, T6, T8, T10 e T12), mas ainda assim todos foram bem superiores ao controle (Figura 11).

De acordo com Williams (1971), a movimentação do P no solo depende, dentre outros fatores, da composição do grânulo de fertilizante. Assim, na segunda secção (7,75 - 13,5 mm), observa-se que os produtos contendo zeólitas na formulação produzidos a partir do FNB e FNM resultaram em maiores teores de P extraído por resina quando comparados aos mesmos fosfatos contendo APs, dentro do mesmo nível de acidulação ($T5 < T7$; $T6 < T8$; $T9 < T11$; $T10 < T12$). Já na terceira secção (13,5 - 25,5 mm) esse maior teor de P disponível das fontes contendo zeólitas em relação aquelas contendo APs foi observado apenas para aquelas produzidas a partir do FNB, no nível de 50% de acidulação ($T5 < T7$). A maior difusão do P em produtos contendo zeólitas é atribuído a sua menor CMAP (31 mg kg^{-1}) quando comparada a das APs (5527 mg kg^{-1}). No caso dos produtos contendo APs, o P liberado devido a acidulação possivelmente se ligou aos sítios ácidos dessas argilas, limitando sua movimentação no solo.

Não houve diferença nos teores de P entre o controle e as fontes produzidas (T1 - T12) na última secção (25,5 - 43 mm), a exceção dos tratamentos T1, T4 e T7, cujas diferenças devem-se, muito provavelmente, a pequenas variações analíticas. Dificilmente o P proveniente dos fertilizantes chegaria até essa distância e permaneceria disponível em quantidade suficiente para proporcionar diferenças significativas devido a suas interações no solo (DEGRYSE; MCLAUGHLIN, 2014)

Figura 11. Teor de P disponível (resina) do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir da aplicação dos fertilizantes. Letras minúsculas iguais nas colunas referentes à mesma secção, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

De modo geral, os fosfatos produzidos a partir do FNA com 50% de acidulação contendo APs ou zeólitas (T1 e T3) proporcionaram os menores teores de P disponível até a distância de 13,5 mm quando comparados aos produtos gerados a partir dos FNs reativos no mesmo nível de acidulação (T5, T7, T9 e T11). Porém, entre os produtos que receberam o menor nível de acidulação (25%) não houve grandes diferenças entre eles (T2, T4, T6, T8, T10 e T12), principalmente na primeira secção (0 - 7,75 mm) (Figura 11).

Todos os fosfatos que receberam 50% de acidulação apresentaram maior teor de P disponível até os 13,5 mm do grânulo quando comparados com 25% de acidulação. A apatita é o principal mineral presente nos FNs (Figura 9) e sua dissolução ocorre em meio ácido (CHESWORTH et al., 1987). Assim, obviamente, quanto mais H^+ entrar no sistema maior será sua dissolução, o que justifica os maiores teores de P disponível encontrado nesse estudo na região próxima ao grânulo quando o grau de acidulação foi maior.

A maior parte (mais de 70%) do P disponível proveniente dos fertilizantes produzidos para este estudo restringiu-se à primeira secção (< 7,75). Esse mesmo comportamento foi observado onde foi aplicado o SPT, mesmo se tratando de uma fonte totalmente solúvel (Figura 12). De maneira geral, a participação do P proveniente dos fertilizantes diminuiu consideravelmente com o distanciamento do grânulo. A grande maioria dos trabalhos que

estudaram a movimentação do P proveniente dos fertilizantes fosfatados já relataram a sua baixa mobilidade nos solos (LOMBI et al., 2004a; LOMBI et al., 2004b; DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014; AVILA, 2016; DEGRYSE et al., 2017) e, com isso, pode-se afirmar que apenas uma pequena porção de solo (poucos milímetros) realmente recebe o P proveniente dos fertilizantes.

Figura 12. Distribuição percentual do P-resina proveniente do fertilizante em cada secção (% $P_{rS_{1-4}}$) calculado conforme a equação proposta por Lombi et al. (2004): $\%P_{rS_i} = [(P_r)S_i * W_i / \sum_{i=1-4} ((P_r)S_i * W_i)]$. Onde: i a secção da placa de petri (1 a 4); $(P_r)S_i$ o teor de P-resina em função da adição do fertilizante; W_i a massa de solo em uma determinada secção. $(P_r)S_i$ foi calculado subtraindo a média do tratamento controle dos demais tratamentos com fertilizantes. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

3.3.2.3. Fósforo total

Os teores de P total representam a movimentação do P proveniente dos fertilizantes após as cinco semanas de incubação, em cada secção avaliada a partir do grânulo (Figura 13). De maneira geral, as fontes que apresentaram menores teores de P total na primeira secção (< 7,75 mm), sem levar em conta o controle, são também as que apresentaram os maiores teores na secção adjacente (7,75 – 13,5 mm) (T7, T11 e SPT), ou seja, tiveram maior difusão, à exceção dos tratamentos T5 e T12.

Figura 13. Teor de P total do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir da aplicação dos fertilizantes. Letras minúsculas iguais nas colunas referentes à mesma secção, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

Mais de 90% do P proveniente das fontes fosfatadas a partir do FNA em ambos os níveis de acidulação (T1 - T4) e dos FNs reativos (FNB e FNM) com 25% de acidulação (T6, T8, T10, T12) restringiu-se aos primeiros 7,75 mm de solo. O fosfato que proporcionou maior difusão do P foi o SPT, mesmo assim mais de 60% do seu P permaneceu próximo do grânulo (Figura 14). De modo geral, os produtos contendo zeólitas na formulação resultaram em maior difusão do P total quando comparados aos mesmos fosfatos contendo APs, dentro do mesmo nível de acidulação (T1<T3; T2<T4; T5<T7; T6<T8; T9<T11; T10<T12). Como já mencionado, essa maior difusão com zeólitas é atribuída a sua menor CMAP quando comparada a das APs. O P liberado a partir da dissolução das fontes contendo APs ligou-se aos sítios ácidos dessas argilas, o que limitou sua movimentação no solo.

Figura 14. Distribuição percentual do P-total proveniente do fertilizante em cada secção (%P_TS_{i-4}) calculado conforme a equação proposta por Lombi et al. (2004): $\%P_T S_i = [(P_T)S_i * W_i / \sum_{i=1-4} ((P_T)S_i * W_i)]$. Onde: i a secção da placa de petri (1 a 4); (P_T)S_i o teor de P-total em função da adição do fertilizante; W_i a massa de solo em uma determinada secção. (P_T)S_i foi calculado subtraindo a média do tratamento controle dos demais tratamentos com fertilizantes. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

As reações que ocorrem dentro do próprio grânulo do fertilizante ou na região bem próxima a ele justificam, em parte, a limitada difusão do P no solo. Silva (2013) avaliou a difusão do P proveniente de fertilizantes fosfatados tradicionais e com solubilidade reduzida em um solo sob Cerrado, usando a técnica SEM-EDXA (Scanning Electron Microscope with Enery Dispersive X-ray Analyzer) para determinar a composição elementar dos grânulos dos fertilizantes antes e depois de um período de contato com o solo. Os resultados mostraram que aproximadamente 50% do P permaneceu dentro do grânulo de fertilizante mesmo após cinco semanas de incubação na maioria dos produtos avaliados. O autor constatou também a presença de íons como Ca, Fe e Al na constituição desses grânulos, principalmente após a incubação.

A presença de água no solo é fundamental para que ocorra a dissolução do fertilizante. Porém, uma vez que o grânulo de fertilizante entra em contato com o solo ocorrem dois movimentos opostos. Em um deles a água (solução do solo) caminha em direção ao grânulo por diferença de potencial osmótico, carregando consigo inúmeras

espécies químicas que nela se encontram, como Ca, Al, Fe, Mg, etc. Isso explica a presença de diversos elementos no interior dos grânulos após a incubação que não faziam parte da sua composição inicial, como foi observado no estudo de Silva (2013). No outro, ocorre o movimento dos elementos dissolvidos do interior do grânulo para zonas externas a ele, de menor concentração. Nesse momento, devido à alta afinidade do P com diversos metais, pode haver a formação de composto insolúveis com os metais que difundiram para o interior do grânulo, como os precipitados de P-Al e P-Fe, por exemplo (HETTIARACHCHI et al., 2006; SILVA, 2013), o que justifica a permanência do P no próprio grânulo de fertilizante ou bem próximo a ele ($< 7,75$ mm) e limita sua difusão.

Outro fato que pode explicar a reduzida difusão de P no solo dos produtos avaliados é a movimentação do íon acompanhante (BOULDIN; DEMENT; SAMPLE, 1960), no nosso caso o Ca. Assim, para que o P seja liberado e se difunda no solo é necessário também a liberação e movimentação do Ca, de preferência para fora da região de dissolução do grânulo, o que não ocorreu neste estudo em função da incubação estática, sem movimentação de solução no solo, concordando com o que foi observado por Silva (2013).

A movimentação do P no solo proveniente da dissolução dos fertilizantes depende de características inerentes aos fertilizantes, como o tamanho de suas partículas e sua composição, e de uma série de propriedades do solo, como compactação, umidade e sua composição mineralógica (WILLIAMS, 1971). Diante disso, Benbi e Gilkes (1987) estudaram o movimento do P proveniente do SPT em dois solos com características distintas, um com alta e outro com baixa CMAP. Após quatro semanas da aplicação do fertilizante no solo, os autores observaram que, em ambos os solos, o P adicionado foi todo retido até 80 mm de distância do fertilizante. Dentro desses 80 mm os autores observaram também que essa retenção ocorre em três diferentes zonas. Uma delas refere-se ao local onde está o residual do grânulo de fertilizante, a outra diz respeito a região próxima a esse grânulo residual, onde predominam reações de precipitação e adsorção próximos aos limites máximos do solo e a última região é a mais externa, onde o P é adsorvido no solo a níveis inferiores a sua CMAP. Essas diferentes zonas de P observadas por Benbi e Gilkes (1987) também ajudam a explicar a restrita difusão de P disponível observada nesse estudo.

McBeath et al. (2012) ao avaliarem a difusão e disponibilidade de P e Zn provenientes de fertilizantes granulados e líquidos aplicados em solos secos e úmidos, constataram menor difusão e maior disponibilidade de P no solo seco. Assim, o fato de não

haver difusão de P no solo a longas distâncias não quer dizer, necessariamente, que o P não estará disponível para ser aproveitado pelas plantas, muito pelo contrário. Para que ocorra difusão do P no solo é necessário haver água, porém, a presença de água também favorece as reações de sorção do P no solo, indisponibilizando-o com o passar do tempo (McBEATH et al., 2012).

3.3.3. Solubilização dos fertilizantes no solo

3.3.3.1. Potencial de lixiviação

Não foi detectada a presença de P na solução lixiviada nas colunas que continham apenas o solo (controle). Assim, pode-se dizer que todo o P contido nos lixiviados obtidos das colunas contendo fertilizantes é proveniente, exclusivamente, dos fertilizantes. Nas colunas que continham os FNs (FNA, FNB e FNM) também não foi detectado P na solução lixiviada. Com isso, assume-se que esses FNs não foram capazes de liberar P suficiente para que fosse detectado na solução lixiviada e que todo o P contido na água percolada dos fertilizantes produzidos a partir desses FNs é devido aos tratamentos que os mesmos receberam (Figura 15).

Nos lixiviados das colunas que receberam os fertilizantes produzidos neste estudo (T1 – T12) e no SPT foi detectado diferentes quantidades de P na água percolada ao fim dos 60 dias de avaliação (Figura 16). A partir dessas diferenças na liberação de P foi possível separá-los em cinco grupos; o primeiro grupo, constituído pelos tratamentos T2, T4, T6 e T10, foi considerado o grupo dos fosfatos insolúveis, ou seja, esses tratamentos não apresentaram lixiviação de P suficiente para diferenciá-los dos FNs e do controle, com teores de P lixiviado variando de 1,2 a 3,5 mg ao fim dos 60 dias. O segundo grupo, constituído pelos tratamentos T1; T3; T8 e T12, é o grupo dos fertilizantes que apresentaram solubilidade bastante reduzida, mas que foi suficiente para diferenciá-los dos insolúveis, com teores de P variando de 7,4 a 10,0 mg na água percolada. O terceiro grupo constituiu-se dos tratamentos T5 e T9, cuja lixiviação foi de 18,0 e 17,5 mg de P, respectivamente, e o quarto grupo foi composto pelos tratamentos T7 e T11, com 25,2 e 23,0 mg de P lixiviados, respectivamente. Estes dois últimos grupos de fertilizantes envolvem os tratamentos com maiores solubilidades dentre os fosfatos produzidos neste estudo, com potencial para se tornarem boas alternativas às fontes

totalmente solúveis pela menor solubilização de P para o solo logo após a aplicação, como aconteceu com o SPT, que compôs o quinto e último grupo (Figura 16).

Os resultados de solubilização mostram, de modo geral, que a dinâmica de liberação e lixiviação de P dos fertilizantes estudados foi semelhante, a exceção daqueles considerados insolúveis (grupo 1). De acordo com os padrões de solubilização e lixiviação de P, observado para todos os fertilizantes aqui avaliados (Figura 15), é possível dividir em duas fases distintas, uma rápida e outra lenta. A fase rápida compreendeu os 10 primeiros dias de experimento, nesse momento mais de 50% de toda a lixiviação de P das fontes mencionadas já havia ocorrido. A partir do 10º dia observa-se uma diminuição significativa dos teores de P presentes na água percolada, marcando o início de uma fase mais lenta de lixiviação.

Figura 15. Lixiviação de P dos fertilizantes fosfatados ao longo de 60 dias. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; FNA = fosfato natural de Araxá; FNB = fosfato natural de Bayóvar; FNM = fosfato natural de Marrocos; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

A divisão da lixiviação de P em duas fases é explicada pela alta afinidade que o mesmo tem pelos constituintes do solo. Ao ser liberado do fertilizante o P pode se ligar a superfície dos óxidos de Fe e Al que estão presentes no solo. Inicialmente a energia dessas ligações é baixa e a água percolada periodicamente acaba sendo capaz de carregar parte do P que está sendo solubilizado junto com ela (fase rápida). Após essa fase inicial, as concentrações de P nos lixiviados começam a diminuir, evidenciando o início de uma fase

mais lenta de lixiviação. Isso ocorre por causa da diminuição da sua concentração e pelo aumento da energia (“envelhecimento”) das ligações do P com os constituintes do solo (ligações bidentadas e binucleadas), tornando sua lixiviação mais difícil de ocorrer (DEGRYSE et al., 2017).

Figura 16. Lixiviação de P dos fertilizantes fosfatados ao fim dos 60 dias. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; FNA = fosfato natural de Araxá; FNB = fosfato natural de Bayóvar; FNM = fosfato natural de Marrocos; SPT = superfosfato triplo; CONT = controle.

Pelos resultados de lixiviação aqui observados (Figuras 15 e 16), fica claro que os níveis de acidulação foram os maiores responsáveis pela dissolução dos FNs e, consequentemente, pelas diferenças nos teores de P detectados na água percolada. Porém, fica claro também que a presença das APs restringiu a lixiviação de P, principalmente nos tratamentos obtidos a partir dos FNs reativos (T5 – T12), devido à sua elevada CMAP (5527 mg Kg⁻¹). Wu e Liao (2005), ao avaliar a eficiência de três novos fosfatos parcialmente acidulados contendo APs observaram que os teores de P solúvel em água desses fosfatos foram menores do que o da fonte acidulada sem APs. Uma das explicações sugeridas pelos autores é que o P se ligou as APs durante a dissolução do FN, formando um novo estado com fraca solubilidade. Esses autores observaram também que os fosfatos contendo APs proporcionaram maior produção de biomassa de plantas de milho, o que evidencia que

mesmo que os teores de P solúvel tenham sido menores quando comparados ao superfosfato simples, as APs foram capazes de diminuir a fixação do P no solo, deixando-o mais disponível para às plantas.

3.3.3.2. Frações de P acumuladas no perfil do solo

Para melhor compreender a dinâmica e as formas que o P se acumula nos solos, a extração sequencial com extratores que apresentem diferentes modos de ação se tornou uma ferramenta fundamental em vários trabalhos com esse foco (GATIBONI et al., 2007; PAVINATO; MERLIN; ROSOLEM, 2009; THIECHER et al., 2012; COELHO et al., 2017). O “fracionamento de P”, como é conhecida essa técnica, permite avaliar, além do P disponível quantificado por métodos de rotina, as formas e distribuição deste nutriente no solo, bem como destino do P aplicado via fertilizantes, de modo a identificar possíveis mudanças na dinâmica do nutriente no solo.

Dentre as várias metodologias existentes, a de Hedley, Stewart e Chauhan (1982) com modificações propostas por Condon, Goh e Newman (1985) foi a empregada nesse estudo porque, além de ser o método mais utilizado em trabalhos brasileiros (GATIBONI et al., 2007; PAVINATO; MERLIN; ROSOLEM, 2009; RODRIGUES et al., 2015; HERRERA et al., 2016; COELHO, et al. 2017; TELES et al., 2017), permite estimar a labilidade das frações de P extraídas, uma vez que a remoção do P ocorre de maneira sequencial das formas mais disponíveis até as mais estáveis, englobando tanto o P inorgânico quanto o P orgânico.

Diante dessa possibilidade, as frações de P extraídas do solo (apresentadas separadamente nos apêndices A, B e C), foram agrupadas de acordo com sua labilidade, a fim de verificar como o P proveniente das fontes fosfatadas se acumula no solo e a partir daí estimar sua disponibilidade para as plantas. Assim, baseado no trabalho de Cross e Schlesinger (1995), o P lábil foi composto pelo P extraído pela resina de troca aniônica (P_{RTA}) somado ao P inorgânico e orgânico extraído pelo NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{BIC} e P_{OBIC}), e o P moderadamente lábil pelo P_i e P_o extraído pelo NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($P_{Hid0.1}$ e $P_{oHid0.1}$) somados ao P extraído pelo HCl 1 mol L^{-1} (P_{HCl}). Após a extração com HCl , realizou-se a digestão do solo com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, sendo este, então, considerado o P não lábil do solo. Esses dados estão apresentados na figura 17.

Todos os fertilizantes estudados, inclusive os FNs puros, foram capazes de aumentar a fração lábil de P no perfil das colunas ao fim dos 60 dias. Na primeira camada (0 - 1 cm) o FNA + APs + 50% Ac. (T1) proporcionou os maiores teores de P lábil quando comparado às outras fontes ($T1 > SPT = T3 = T5 = T9 > T2 = T4 = T7 = T9 > T6 = T10 > T8 > T12 > T14 = T15 > T13 > T17$). Nas demais camadas, de maneira geral, as fontes que receberam 50% de acidulação proporcionaram os maiores aumentos no P lábil do solo (Figura 17).

Houve acúmulo de P em formas de moderada labilidade em todo o perfil das colunas que receberam os fertilizantes produzidos para esse estudo (T1-T12), com destaque para a primeira camada. Em todas as colunas que receberam as fontes produzidas para este estudo (T1 - T12) o P moderadamente lábil representou mais de 88% do P total na primeira camada de solo (0 - 1 cm). De modo geral, observou-se que as fontes que receberam 50% de acidulação resultaram em maiores teores de P extraído com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e menores teores de P extraído com HCl quando comparadas com as fontes que receberam 25% de acidulação (Apêndice B). Com base nesses resultados é possível afirmar que uma vez que o P é solubilizado em solos com pH ácido contendo oxihidróxidos de Fe e Al e metais livres (Fe e Al) em solução, ele se ligará a esses compostos. Com isso sua disponibilidade às plantas ao longo do tempo ficará comprometida devido ao envelhecimento dessas ligações (ligações bidentadas e binucleadas). É possível observar também, que as fontes produzidas a partir dos mesmos FNs que continham APs na formulação apresentaram maior teor de P extraído com NaOH 0,1 mol L⁻¹ do que aquelas que continham zeólitas quando comparadas no mesmo nível de acidulação (25 ou 50%) (Apêndice B).

Na primeira camada (0 - 1 cm), os teores de P total variaram de 13.242 (T6) à 2.007 (T15) mg kg⁻¹ de solo. Após os 60 dias de experimento, os grânulos residuais de fertilizantes foram homogeneizados ao solo dessa camada, o que justifica esse grande acúmulo do P. De acordo com Silva (2013), após um tempo de contato com o solo, aproximadamente 50% do P permanece dentro do grânulo de fertilizante. A permanência do P no próprio grânulo de fertilizante ou bem próximo a ele é resultado da formação de compostos de baixa solubilidade, como os precipitados de P-Al, P-Fe ou da retrogradação do P com o Ca (P-Ca), ou ainda da dissolução incompleta dos fosfatos aplicados.

A permanência do P dentro do grânulo observado nesse estudo foi resultado, principalmente, da dissolução incompleta dos fosfatos produzidos a partir das acidulações parciais. Nos dados apresentados no apêndice B é possível confirmar esse fato, devido a

significativa participação da fração de P extraído por HCl, que se refere aos fosfatos de Ca. A formação de compostos insolúveis como P-Al e P-Fe ou a adsorção do P a superfície dos óxidos de Fe e Al também contribuíram para esse acúmulo, porém, de maneira menos significativa, o que pode ser evidenciado pela fração de P extraído por NaOH 0,1 mol L⁻¹ (apêndice B). No caso do SPT, foi observado acúmulo de P nessa camada também, porém, por se tratar de uma fonte totalmente solúvel, a maior parte do P solubilizado se manteve na primeira camada devido a sua alta afinidade com metais (Fe e Al) e a sua adsorção na superfície dos oxihidróxidos de Fe e Al. O processo de retrogradação (P-Ca) também restringiu o P proveniente do SPT a primeira camada, porém de maneira menos significativa que para as demais fontes (Apêndice B).

Os teores de P não lábil foram os menos influenciados pelos tratamentos estudados (Figura 17). Ao analisar a participação de cada compartimento no P total do solo, observou-se que onde não foi aplicado fertilizante (controle), o P não lábil representou a maior parte do P total ao longo do perfil da coluna (74-89%). Vários estudos realizados em solos tropicais relatam essa maior proporção de P não lábil devido a ligação de alta energia entre o fosfato e os grupos funcionais dos oxihidróxidos de Fe e Al (GATIBONI et al., 2007; REDEL et al., 2007; PAVINATO; MERLIN; ROSOLEM, 2009; TIECHER et al., 2012; RODRIGUES et al., 2015; TELES et al., 2017). Na primeira camada das colunas que receberam fertilizantes foi observado aumento significativo do P não lábil, à exceção dos tratamentos T14 e T15 (FNB e FNM). Embora tenha sido observado acúmulo de P não lábil nessa camada, sua participação no P total do solo foi muito pequena (3,2 - 13,4%). Nas demais camadas sua participação foi mais expressiva e variou de 25 a 44,3% do P total. Os fosfatos que proporcionaram os maiores acúmulos de P não lábil na primeira camada foram os produzidos a partir do FNA (T1, T2, T3 e T4), o que evidencia a menor reatividade desse FN.

Figura 17. Labilidade de P nas diferentes camadas de solo da coluna. Médias seguidas de mesma letra dentro de cada fração de P não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. T1 = FNA + AP + 50% Ac.; T2 = FNA + AP + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + AP + 50% Ac.; T6 = FNB + AP + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + AP + 50% Ac.; T10 = FNM + AP + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; T13 = fosfato natural de Araxá (FNA); T14 = fosfato natural de Bayóvar (FNB); T15 = fosfato natural de Marrocos (FNM); T16 = superfosfato triplo; T17 = controle.

3.3.4. Eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados

No momento da colheita (45 dias após a semeadura) as plantas de milho apresentavam sintomas típicos de deficiência de P nos tratamentos controle (T17), FNA (T13) e FNM (T14). Crescimento reduzido e folhas arroxeadas, castanho escuras ou secas foram os principais sintomas observados nesses tratamentos. Na figura 18 é possível visualizar a diferença entre os tratamentos no dia do corte das plantas. As plantas que receberam o SPT apresentaram o melhor desenvolvimento em relação aos demais tratamentos, mas todas as fontes fosfatadas produzidas neste estudo, parcialmente aciduladas e com a incorporação de APs e zeólitas, proporcionaram maior crescimento das plantas de milho quando comparados com o tratamento controle e com os FNs puros.

O FNA (T13) e o FNM (T15) não disponibilizaram P suficiente para que as plantas de milho expressassem seu potencial inicial de crescimento, tendo desempenho similar ao controle em todos os parâmetros de planta avaliados (MSPA, MSR e P acumulado na parte aérea e na raiz), resultando em baixíssima EAR (0,8 e 10,6% respectivamente) (Tabela 8). Com isso, a utilização desses fosfatos para aplicação direta como fertilizante não é considerada viável. Para utilizá-los como fonte de P para as plantas é necessário que os mesmos recebam algum tipo tratamento capaz de solubilizar o P contido em suas estruturas, como foi feito nesse estudo. A acidulação parcial (25 ou 50%) e a incorporação de APs ou zeólitas em suas formulações resultaram em incrementos significativos da MSPA, MSR e do P acumulado na parte aérea e raiz. A EAR dessas fontes (T1 – T4; T9 – T12) variou de 26,8% (T2) a 85,4% (T11).

O FNB (T14) foi capaz de fornecer P suficiente para diferencia-lo do tratamento controle em todas as variáveis de planta avaliadas (MSPA, MSR e P acumulado na parte aérea e na raiz), apresentando EAR de 36,6%. A acidulação de 25% do FNB (T6 e T8) não foi suficiente para aumentar de maneira significativa a MSPA e o P acumulado na parte aérea e raiz quando comparados com os resultados obtidos com a aplicação direta do FNB no solo. Os demais FNs que receberam 25% de acidulação (T2, T4, T10 e T12) também não apresentaram incrementos significativos nos parâmetros de planta avaliados quando comparados com os resultados obtidos com o FNB (Tabela 8). Estes resultados evidenciam a alta reatividade desse fosfato e que 25% da acidulação total utilizada nas indústrias para produção dos superfosfatos não foi suficiente para aumentar significativamente sua eficiência, independente dos aditivos incorporados na formulação. Entretanto, vale ressaltar a diferença

física desses fertilizantes. O FNB foi aplicado na forma farelada, mesma forma que ele é comercializado, já os fosfatos que receberam 25% de acidulação foram aplicados na forma granulada. E como já é sabido, quanto maior o contato do fosfato com o solo, ou seja, quanto maior sua área superficial específica, maior também será sua dissolução, devido ao maior contato do fosfato com os prótons de H^+ presentes no solo (KHASAWNEH; DOLL, 1978; CHIEN; MENON, 1995; RAJAN et al., 1992; HOROWITZ; MEURER, 2003).

Figura 18. Plantas de milho no dia da colheita mostrando as diferenças entre os tratamentos.

A) Tratamentos: 1=Controle; 2=FNA; 3=FNA+AP+25% Ac.; 4= FNA+AP+50% Ac; 5=SPT.

B) Tratamentos: 1=Controle; 2=FNA; 3=FNA+Zeo+25% Ac.; 4= FNA+Zeo+50% Ac; 5=SPT.

C) Tratamentos: 1=Controle; 2=FNB; 3=FNB+AP+25% Ac.; 4= FNB+AP+50% Ac; 5=SPT.

D) Tratamentos: 1=Controle; 2=FNB; 3=FNB+Zeo+25% Ac.; 4= FNB+Zeo+50% Ac; 5=SPT.

E) Tratamentos: 1=Controle; 2=FNM; 3=FNM+AP+25% Ac.; 4= FNM+AP+50% Ac; 5=SPT.

F) Tratamentos: 1=Controle; 2=FNM; 3=FNM+Zeo+25% Ac.; 4= FNM+Zeo+50% Ac; 5=SPT.

Tabela 8. Massa seca e teor de P acumulado da parte aérea e raiz das plantas de milho sob fontes fosfatadas parcialmente aciduladas e com incorporação de APs e zeólitas.

Tratamentos	Massa seca (g)		P acumulado (mg vaso ⁻¹)		EAR (%)
	Parte Aérea	Raiz	Parte Aérea	Raiz	
T1	7,8 d	4,5 b	3,7 c	2,6 c	56,9
T2	4,1 e	3,0 c	2,1 c	1,5 c	26,8
T3	5,8 e	5,6 b	3,2 c	4,5 b	40,7
T4	4,4 e	3,7 c	2,4 c	2,1 c	29,3
T5	11,8 b	6,8 a	6,4 b	3,6 b	89,4
T6	5,7 e	4,7 b	2,8 c	2,3 c	39,8
T7	10,0 c	7,0 a	4,8 b	6,5 a	74,8
T8	5,9 e	4,8 b	3,2 c	2,2 c	41,5
T9	10,2 c	7,8 a	5,9 b	4,8 b	76,4
T10	4,9 e	3,7 c	2,7 c	1,9 c	33,3
T11	11,3 b	7,2 a	4,9 b	4,2 b	85,4
T12	5,0 e	4,1 c	2,6 c	1,6 c	34,1
T13	0,9 f	0,9 d	0,5 d	0,4 d	0,8
T14	5,3 e	3,9 c	3,0 c	1,8 c	36,6
T15	2,1 f	2,1 d	1,2 d	0,9 d	10,6
T16	13,1 a	5,8 b	14,3 a	3,9 b	100,0
T17	0,8 f	0,6 d	0,3 d	0,1 d	--

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Skott-Knott a 5% de probabilidade. EAR=eficiência agrônômica relativa. T1 = FNA + AP + 50% Ac.; T2 = FNA + AP + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + AP + 50% Ac.; T6 = FNB + AP + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + AP + 50% Ac.; T10 = FNM + AP + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; T13 = fosfato natural de Araxá (FNA); T14 = fosfato natural de Bayóvar (FNB); T15 = fosfato natural de Marrocos (FNM); T16 = superfosfato triplo (SPT); T17 = controle.

Dentre os fertilizantes produzidos, os tratamentos T5 e T11 foram os que proporcionaram EAR mais próxima do SPT (89 e 85%, respectivamente). Ambos os produtos receberam 50% de acidulação, a diferença entre eles foi o FN utilizado e o aditivo incorporado. O tratamento T5 foi produzido a partir do FNB com incorporação de APs na formulação, já o tratamento T11 foi produzido a partir do FNM com incorporação de zeólitas. Os tratamentos T7 (FNB + Zeo + 50% Ac.) e T9 (FNM + APs + 50% Ac.) também resultaram em bons índices de EAR (74 e 76%, respectivamente) (Tabela 8). Diante desses resultados, pode-se dizer que fertilizantes produzidos a partir dos FNs reativos com 50% de acidulação podem se tornar boas alternativas às fontes de elevada solubilidade.

Os aditivos incorporados à formulação dos fosfatos parcialmente acidulados com o intuito de igualá-los ou até torná-los melhores que o fosfato totalmente acidulado não apresentaram grandes diferenças nesse estudo. Todas os fosfatos que receberam 25% de acidulação, independentemente do aditivo incorporado (APs ou zeólitas), não tiveram diferenças na produção de MSPA e no P acumulado de parte aérea e raiz. Já entre os fosfatos que receberam 50% de acidulação houve diferenças em relação aos aditivos utilizados, porém

não houve uma tendência clara. Nas fontes produzidas a partir do FNA e FNB, por exemplo, a incorporação de APs proporcionou maior eficiência agronômica quando comparadas àquelas que continham zeólitas produzidas a partir do mesmo FN. Já para as fontes produzidas a partir do FNM foi observado o contrário, ou seja, a incorporação de zeólitas proporcionou maior eficiência em relação as APs. Esses resultados contradizem aos observados nos nossos experimentos anteriores (difusão e solubilização), onde foi observado maior difusão e solubilização das fontes que continham zeólitas na formulação. No entanto, isso prova que a solubilização mais lenta quando na presença de APs parece exercer efeito importante no melhor aproveitamento do P pelas plantas.

As características químicas do solo após a colheita das plantas de milho estão apresentadas na tabela 9. Os tratamentos T9, T11, T14, T15 e T16 proporcionaram os maiores teores de P disponível por resina no solo após o cultivo do milho. De modo geral, a aplicação dos fosfatos reativos (FNB e FNM) puros resultaram em maiores teores de P disponível quando comparados a aqueles que receberam algum grau de acidulação e os aditivos. Em relação ao pH do solo, é possível observar que houve pequenas diferenças entre os tratamentos, mas possivelmente foram mais em função de variações analíticas ou inerente ao próprio solo do que em função dos fertilizantes, uma vez que não houve uma tendência clara entre os tratamentos. Ernani, Steckling e Bayer (2001) ao avaliarem o efeito da aplicação de alguns fertilizantes fosfatados, entre eles o SPT, sobre as características químicas de um Latossolo Bruno, observaram que com a aplicação do SPT o pH do solo permaneceu constante ao longo de 32 dias de avaliação. Os autores explicam que os fertilizantes fosfatados têm maior poder de alterar o pH somente do solo adjacente aos grânulos, o que está de acordo com o observado neste estudo.

Os teores de Mg e K, de maneira geral, foram maiores no solo que recebeu os FNs puros, os FNs com 25% de acidulação e no tratamento controle, devido ao limitado crescimento das plantas que receberam esses tratamentos. Já em relação aos teores de Ca no solo após o cultivo de milho, não foi observado diferenças significativas entre os tratamentos (Tabela 9).

Khasawneh e Doll (1978), ao analisarem inúmeros trabalhos publicados relativos a eficácia dos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados, constataram que os resultados apresentados são bastante conflitantes. Os autores atribuem isso às diferenças na forma física de aplicação (farelado versus granuloso), nos ácidos utilizados para a acidulação, nos

solos utilizados para testar os fertilizantes e nas doses testadas. A partir dos resultados obtidos nesse estudo é possível afirmar ainda que o tipo de FN utilizado como matéria prima para a produção de um fosfatado parcialmente acidulado também influencia na sua eficácia.

Tabela 9. Características químicas do solo após o corte das plantas de milho em função de fontes fosfatadas parcialmente aciduladas e com incorporação de APs e zeólitas.

Tratamentos	pH	P-resina	Ca	Mg	K
	CaCl ₂	mg dm ⁻³	-----mmol _c dm ⁻³ -----		
T1	4,4 c	10,0 b	9,3 ^{ns}	3,1 b	0,26 d
T2	4,6 b	11,4 b	10,0	3,3 b	0,28 d
T3	4,7 a	6,4 b	8,1	3,1 b	0,33 d
T4	4,4 c	6,4 b	7,9	3,3 b	0,36 c
T5	4,5 b	12,2 b	11,6	2,9 b	0,27 d
T6	4,6 b	8,4 b	9,4	3,1 b	0,27 d
T7	4,4 c	10,6 b	10,5	2,6 c	0,28 d
T8	4,8 a	10,7 b	13,4	3,8 a	0,39 c
T9	4,7 a	22,4 a	12,2	3,0 b	0,43 c
T10	4,5 b	14,7 b	9,3	3,5 a	0,42 c
T11	4,6 b	21,2 a	10,4	2,0 c	0,25 d
T12	4,7 a	10,3 b	7,8	2,5 c	0,37 c
T13	4,8 a	5,5 b	9,8	4,0 a	0,71 b
T14	4,9 a	19,6 a	12,5	4,0 a	0,28 d
T15	4,9 a	27,5 a	13,6	4,2 a	0,44 c
T16	4,8 a	33,9 a	8,4	2,3 c	0,22 d
T17	4,8 a	5,8 b	11,0	4,4 a	0,85 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Skott-Knott a 5 % de probabilidade. T1 = FNA + AP + 50% Ac.; T2 = FNA + AP + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + AP + 50% Ac.; T6 = FNB + AP + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + AP + 50% Ac.; T10 = FNM + AP + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; T13 = fosfato natural de Araxá (FNA); T14 = fosfato natural de Bayóvar (FNB); T15 = fosfato natural de Marrocos (FNM); T16 = superfosfato triplo (SPT); T17 = controle.

Conclusões

Ambos os níveis de acidulação (25 e 50%) foram capazes de alterar a estrutura mineralógica dos três FNs estudados e, conseqüentemente, sua solubilidade. No entanto, os maiores valores de eficiência agrônômica relativa (> 74%) foram obtidos com as fontes produzidas a partir dos FNs reativos com 50% de acidulação (T5, T7, T9; T11). Dessa forma, essas fontes podem ser consideradas boas alternativas às fontes de elevada solubilidade quando se busca um produto com liberação mais gradual de P no solo.

Os fertilizantes produzidos a partir dos FNs reativos (FNB e FNM) com 50% de acidulação contendo zeólitas na formulação (T7 e T11) proporcionaram maior percolação e difusão de P no solo dentre as fontes elaboradas laboratorialmente para este estudo.

Após 60 dias de contato com o solo, todos os fertilizantes foram capazes de aumentar as frações de P lábil e moderadamente lábil no perfil das colunas. Porém, na camada mais próxima ao local de aplicação dos fertilizantes (0 - 1 cm), as fontes contendo APs com 50% de acidulação dos FNs proporcionaram maiores teores de P lábil quando comparadas com as fontes contendo zeólitas sob o mesmo nível de acidulação e mesmo fosfato ($T1>T3$; $T5>T7$; $T9>T11$).

Referências

ALVAREZ V, V. H.; NOVAIS. R. F.; DIAS. L. E.; OLIVEIRA. J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Boletim Informativo, v. 25, p. 27-33, 2000.

AVILA, M. A. P. **Influência do silício sobre a difusão do fósforo no solo e na eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados granulados**. 2016. 101 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, 2016.

BENBI, D.K.; GILKES, R.J. The movement into soil of P from superphosphate grains and its availability to plants. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 12, p. 21-36, 1987.

BOULDIN, D.R.; DEMENT, J.D.; SAMPLE, E.C. Interaction between dicalcium and monoammonium phosphates granulated together. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 8, p. 470-74, 1960.

BOUYOUCOS, G.J. Estimation of the colloidal material in soils. **Soil Science**, v 64, p. 362-364, 1926.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes, corretivos, inoculantes, substratos e contaminantes**. Brasília, 2007. 140p.

CEKINSKI, E. Fertilizantes Fosfatados. In: CEKINSKI, E.; CALMONOVICI, C. E.; BICHARA, J. M.; FABIANI, M.; GIULIETTI, M.; CASTRO, M. L. M. M.; SILVEIRA, P. B. M.; PRESSIONOTTI, Q. S. H. C.; GUARDANI, R. (Ed.). **Tecnologia de Produção de Fertilizantes**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990. p. 95–129.

CEROZI, B. da S.; FITZSIMMONS, K. The effect of pH on phosphorus availability and speciation in an aquaponics nutrient solution. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 778–781, 2016.

CESAR, F. R. C. F. **Eficiência agrônômica de misturas no mesmo grânulo de fosfatos acidulados, fosfatos naturais e enxofre elementar**. 2016. 132 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

CHESWORTH, W.; VAN STRAATEN, P.; SMITH, P.; SADURA, S. Solubility of apatite in clay and zeolite bearing systems: Application to agriculture. **Applied Clay Science**, v. 2, p. 291–297, 1987.

CHIEN, S. H.; MENON, R. G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, v. 41, p. 227–234, 1995.

COELHO, M. J. A.; AGUIAR, A. das C. F.; SENA, V. G. L.; MOURA, E. G. de. Utilization and fate of phosphorus of different sources applied to cohesive soil of Amazonian periphery. **Scientia Agricola**, v. 74, p. 242–249, 2017.

CONDRON, L.M.; GOH, K.M.; NEWMAN, R.H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. **European Journal of Soil Science**, New Jersey, v. 36, p. 199-207, 1985.

CROSS, A.F.; SCHLESINGER, W.H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, Amsterdam, v. 64, p. 197-214, 1995.

DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M. J. Phosphorus Diffusion from Fertilizer: Visualization, Chemical Measurements, and Modeling. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, p. 832-842, 2014.

DEGRYSE, F.; BAIRD, R.; DA SILVA, R. C.; MCLAUGHLIN, M. J. Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. **Plant and Soil**, v. 410, p. 139–152, 2017.

DOROZHKIN, S. V. Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature. **World Journal of Methodology**, v. 2, p. 1–17, 2012.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 353 p.

ERNANI, P. R.; STECKLINK, C.; BAYER, C. Alterações na composição química do solo e no desenvolvimento inicial de plântulas de milho ocasionadas pela aplicação superficial de calcário e fertilizantes fosfatados. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 5, p. 131–139, 2006.

ERNANI, P. R.; STECKLINK, C.; BAYER, C. Características químicas de solo e rendimento de massa seca de milho em função do método de aplicação de fosfatos, em dois níveis de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 939–946, 2001.

FARKAS, A; ROZIC, M; BARBARIC-MIKOCEVIC, Z. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. **Journal of Hazardous Materials**, B117, p. 25-33, 2005.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A (2013). **ExpDes: Experimental Designs package**. R package version 1.1.2. Disponível em <<http://CRAN.R-project.org/package=ExpDes>>.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003. 231 p. Tese (Doutorado em Biodinâmica dos Solos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; FLORES, J.P.C. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 691-699, 2007.

GOLDEN, D. C.; STEWART, R. B.; TILLMAN, R. W.; WHITE, R. E. Partially acidulated reactive phosphate rock (PAPR) fertilizer and its reactions in soil - II. Mineralogy and morphology of the reaction products. **Fertilizer Research**, v. 28, p. 281–293, 1991.

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, p. 970-976, 1982.

HERRERA, W. F. B.; RODRIGUES, M.; TELES, A. P. B.; BARTH, G.; PAVINATO, P. S. Crop yields and soil phosphorus lability under soluble and humic-complexed phosphate fertilizers. **Agronomy Journal**, v. 108, p. 1692–1702, 2016.

HETTIARACHCHI, G. M.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M. J.; CHITTLEBOROUGH, D.; SELF, P. Density changes around phosphorus granules and fluid bands in a Calcareous Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, p. 960–966, 2006.

HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. Eficiência agronômica de fosfatos naturais. In: SIMPÓSIO SOBRE FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2003, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: Potafos/Anda, 2003. CD-ROM.

KHASAWNEH, F. E.; DOLL, E. C. The use of phosphate rock for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, v. 30, p. 159–206, 1978.

KHASAWNEH, F. E.; HASHIMOTO, I.; SAMPLE, E. C. Reactions of Ammonium Ortho- and Polyphosphate Fertilizers in Soil: I. Mobility of Phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 52–58, 1979.

LAMBERS, H.; PLAXTON, W. C. Phosphorus: back to the roots. In: PLAXTON, W. C.; LAMBERS, H. (Ed.). **Phosphorus Metabolism in Plants**. Wiley-Blackwell Publishing, 2015. p. 3–22.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449p.

LINDSAY, W. L.; FRAZIER, A.W.; STEPHENSON, H. F. Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 26, p. 446-452, 1962.

LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M. J.; JOHNSTON, C.; ARMSTRONG, R. D.; HOLLOWAY, R. E. Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertiliser in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. **Plant and Soil**, v. 269, p. 25–34, 2004a.

LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M. J.; JOHNSTON, C.; ARMSTRONG, R. D.; HOLLOWAY, R. E. Mobility and lability of phosphorus from granular and fluid monoammonium phosphate differs in a calcareous soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, p. 682-689, 2004b.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MATTIELLO, E. M.; RESENDE FILHO, I. D. P.; BARRETO, M. S.; SOARES, A. R.; SILVA, I. R. d.; VERGÜTZ, L.; MELO, L. C. A.; SOARES, E. M. B. Soluble phosphate fertilizer production using acid effluent from metallurgical industry. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 140–146, 2016.

McBEATH, T. M.; MCLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; ARMSTRONG, R.D. Dry soil reduces fertilizer phosphorus and zinc diffusion but not bioavailability. **Soil Science Society of America Journal**, v.76, p. 1301-1310, 2012.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Minerals**, Chantilly, v.7, p.317-327, 1960.

MONTALVO, D.; DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M. J. Fluid Fertilizers Improve Phosphorus Diffusion but not Lability in Andisols and Oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, p. 214, 2014.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NARAYANAN, S.; DESHPANDE, K. Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. **Applied Catalysis a-General**, v. 193, p. 17–27, 2000.

NASCIMENTO, C. A. C.; PAGLIARI, P. H.; FARIA, L. A. ; VITTI, G. C. Phosphorus mobility and behavior in soils treated with calcium, ammonium and magnesium phosphates. **Soil Science Society of America Journal**, 2018.

OLSEN, S. R.; SOMMERS, L. E. Phosphorus. In: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: American Society of Agronomy, pt.2, p.403-430, 1982.

PAGLIARI, P. H.; STROCK, J. S.; ROSEN, C. J. Changes in soil pH and extractable phosphorus following application of Turkey manure incinerator ash and triple superphosphate. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 41, p. 1502–1512, 2010.

PAVINATO, P. S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C. A. Phosphorus fractions in Brazilian Cerrado soils as affected by tillage. **Soil and Tillage Research**, v. 105, p. 149–155, 2009.

PICKERING, H. W.; MENZIES, N. W.; HUNTER, M. N. Zeolite/rock phosphate - A novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. **Scientia Horticulturae**, v. 94, p. 333–343, 2002.

R CORE TEAM, (2017). **R: A language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<https://www.R-project.org>>.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

RAJAN, S.S.S.; BROWN, M.W.; BOYES, M.K.; UPSDELL, M.P. Extractable phosphorus to predict agronomic effectiveness of ground and unground phosphate rocks. **Fertilizer Research**, v. 32, p. 291–302, 1992.

RAJPUT, A.; PANHWAR, Q. A.; NAHER, U. A.; RAJPUT, S.; HOSSAIN, E.; SHAMSHUDDIN, J. Influence of incubation period, temperature and different phosphate levels on phosphate adsorption in soil. **American Journal of Agricultural and Biological Science**, v. 9, p. 251–260, 2014.

REDEL, Y. D.; RUBIO, R.; ROUANET, J. L.; BORIE, F. Phosphorus bioavailability affected by tillage and crop rotation on a Chilean volcanic derived Ultisol. **Geoderma**, v. 139, p. 388–396, 2007.

ROBERTS, T. L.; JOHNSTON, A. E. Phosphorus use efficiency and management in agriculture. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 275–281, 2015.

RODRIGUES, M.; PAVINATO, P. S.; WITHERS, P. J. A.; TELES, A. P. B.; HERRERA, W. F. B. Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1050–1061, 2015.

SANTOS, W. O.; HESTERBERG, D.; MATTIELLO, E. M.; VERGÜTZ, L.; BARRETO, M. S. C.; SILVA, I. R.; SOUZA FILHO, L. F. S. Increasing Soluble Phosphate Species by Treatment of Phosphate Rocks with Acidic Waste. **Journal of Environment Quality**, v. 45, p. 1988–1997, 2016.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraction mit ammoniumoxalat-losung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v.105, p.194–202, 1964.

SHEN, J.; YUAN, L.; ZHANG, J.; LI, H.; BAI, Z.; CHEN, X.; ZHANG, W.; ZHANG, F. Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant physiology**, v. 156, p. 997–1005, 2011.

SILVA, R.C. **Eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados com solubilidade variada**. 2013. 166p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

TELES, A. P. B.; RODRIGUES, M.; BEJARANO HERRERA, W. F.; SOLTANGHEISI, A.; SARTOR, L. R.; WITHERS, P. J. A.; PAVINATO, P. S. Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers? **Soil Use and Management**, v. 33, p. 34–44, 2017.

TIECHER, T.; RHEINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J.; CALEGARI, A. Forms of inorganic phosphorus in soil under different long-term soil tillage systems and winter crops. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 271–281, 2012.

USDA. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. **Soil Survey Laboratory Manual**. Washington, 2004. 735 p.

WILLIAMS, C.H. Reactions of surface applied superphosphate with soil II. Movement of the phosphorus and sulphur into the soil. **Australian Journal of Soil Research**, v.9, p. 95-106, 1971.

WU, P.-X.; LIAO, Z.-W. Study on structural characteristics of pillared clay modified phosphate fertilizers and its increase efficiency mechanism. **Journal of Zhejiang University**, v. 6, p. 195–201, 2005.

4. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E SEUS EFEITOS NA SOLUBILIZAÇÃO DE FOSFATOS NATURAIS

Resumo

A maior parte do fósforo (P) presente nos solos tropicais encontra-se em formas de difícil acesso pelas plantas por formarem ligações de alta energia com os principais constituintes desses solos. Isso faz com que a adubação fosfatada se torne uma prática essencial para a produção agrícola. Assim, as fontes fosfatadas solúveis são as mais utilizadas atualmente, porém, apresentam baixa eficiência e alto custo. O uso de fosfatos naturais (FNs) e substâncias húmicas (SHs) poderiam ser alternativas para substituir os fosfatos solúveis de alto custo. As SHs poderiam reduzir a fixação de P nos solos e induzir a dissolução dos fosfatos por capturar o Ca liberado inicialmente, melhorando a eficiência do mesmo. Com isso, o objetivo desse estudo foi avaliar a difusão, a solubilidade e a eficiência agronômica de três FNs, Araxá (FNA), Bayovar (FNB) e Marrocos (FNM), misturados a três proporções de SHs (2,5; 5 e 10% (m/m)). A difusão e disponibilidade do P foi estudada a partir da incubação durante cinco semanas dos grânulos de fertilizantes em placas de petri contendo um Latossolo Vermelho-amarelo, de textura arenosa e baixo teor de P disponível. Os tratamentos foram: FNA+2.5% SHs; FNA+5% SHs; FNA+10% SHs; FNB+2.5% SHs; FNB+5% SHs; FNB+10% SHs; FNM+2.5% SHs; FNM+5% SHs; FNM+10% SHs; Superfosfato Triplo (SPT) e o controle. De maneira geral, as SHs não influenciaram a difusão nem a disponibilidade do P no solo proveniente dos FNs. Os mesmos tratamentos do experimento de difusão, acrescidos dos três fosfatos puros, foram avaliados quanto a sua solubilidade em colunas de lixiviação contendo um solo de textura média durante 60 dias com percolação diária de água deionizada nos primeiros 24 dias, seguida de percolação de solução de ácido cítrico 2% a cada três dias. Os resultados mostraram que houve lixiviação de P apenas nas colunas que receberam o SPT, porém, após os 60 dias de experimento as demais fontes foram capazes de aumentar significativamente os teores de P lábil e moderadamente lábil no solo. A eficiência agronômica foi avaliada em milho em casa-de-vegetação considerando apenas a fonte FNM associada às SHs. Após 45 dias de cultivo observou-se que a utilização do FNM associado às SHs na forma granulada não é recomendada, pois todos os parâmetros de plantas avaliados (MSPA, MSR, P acumulado e EAR) apresentaram desempenho muito inferior à fonte padrão (SPT).

Palavras-chave: Fósforo; Difusão; Solubilização; Fertilizantes fosfatados

Abstract

Most of the phosphorus (P) present in tropical soils is found in forms difficult to access by plants because they form high energy bonds with the main constituents of these soils. This makes phosphate fertilization an essential practice for agricultural production. Thus, the soluble phosphate sources are the most used today, however, they present low efficiency and high cost. The use of rock phosphates (RPs) and humic substances (HSs) could be alternatives to replace high cost soluble phosphates. HSs could reduce P fixation in soils and induce the dissolution of phosphates by capturing the initially released Ca, improving its efficiency. The objective of this study was to evaluate the diffusion, solubility and agronomic

efficiency of three RPs, Araxá (RPA), Bayovar (RPB) and Morocco (RPM), mixed with three proportions HSs (2,5; 5 and 10% (w/w)). The diffusion and availability of P was studied from the incubation for five weeks of the granules of fertilizers in petri dishes containing a sandy Hapludox soil with low available P content. The treatments were: RPA + 2.5% HSs; RPA + 5% HSs; RPA + 10% HSs; RPB + 2.5% HSs; RPB + 5% HSs; RPB + 10% HSs; RPM + 2.5% HSs; RPM + 5% HSs; RPM + 10% HSs; Triple Superphosphate (TSP) and control. In general, HSs did not influence the diffusion or availability of P from RPs in the soil. The same treatments of the diffusion experiment, plus the three pure rock phosphates, were evaluated for their solubility in leaching columns containing a medium texture soil for 60 days with daily percolation of deionized water in the first 24 days, followed by percolation of citric acid solution 2% every three days. The results showed that there was leaching of P only in the columns that received TSP, but after the 60 days of experiment the other sources were able to significantly increase the levels of labile and moderately labile P in the soil. The agronomic efficiency was evaluated in corn in the greenhouse considering only the RPM associated to HSs. After 45 days of cultivation it was observed that the use of RPM associated with HSs in the granulated form is not recommended, since all evaluated plant parameters (MSPA, MSR, accumulated P and EAR) presented performance much lower than the standard source (TSP).

Keywords: Phosphorus; Diffusion; Solubilization; Phosphate fertilizers

4.1. Introdução

Solos tropicais geralmente contêm altos teores de P total, com valores entre 200 e 3.000 mg kg⁻¹, porém apenas uma pequena parte desse total encontra-se na forma considerada disponível, em direto equilíbrio com a solução do solo. Isso ocorre porque grande parte do P acumula-se nos solos em formas de baixa labilidade, que dificilmente serão acessadas pelas plantas. Essas formas mais recalcitrantes ocorrem a partir de fenômenos de adsorção e precipitação, tornando a produção agrícola altamente dependente do uso de fertilizantes (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

As fontes solúveis, como os superfosfatos simples e triplo (SPS e SPT) e os fosfatos diamônico e monoamônico (DAP e MAP), por conterem praticamente todo o seu P solúvel em água, são as mais utilizadas na agricultura atualmente (ANDA, 2016). Essas fontes, na maioria dos solos tropicais, apresentam baixa eficiência agronômica, pois liberam o P todo de uma vez no solo, numa velocidade muito maior do que a planta consegue absorver. Assim, o P excedente acaba formando ligações de alta energia com os principais constituintes da fração argila desses solos tornando-se indisponível para as plantas ao longo do tempo (BOLLAND; GILKES, 1998; HEDLEY; McLAUGHLIN, 2005). Outra limitação dessas fontes é o elevado custo devido ao seu complexo processo de produção que demanda alta energia e grandes

quantidades de reagentes químicos (RESENDE; FURTINI NETO, 2007), o que acaba gerando alguns passivos ambientais também, como residual de ácidos do processo químico de extração e descarte de rejeitos da mineração em grandes volumes no ambiente.

Diante desses entraves, o fertilizante fosfatado ideal deveria ser capaz de suprir a demanda inicial da planta, mantendo uma velocidade de liberação ajustada a sua necessidade durante todo o seu ciclo com um menor custo de produção e sem gerar muitos resíduos. Uma vez que os FNs apresentam menor preço comparado às fontes solúveis (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 1994), podem se tornar boas alternativas, desde que sejam processados minimamente para que aumentem a solubilização do P contido em sua estrutura (KPOMBLEKOU-A; TABATABAI, 2003).

A dissolução dos FNs nos solos promove um aumento da concentração de Ca e P próximo as partículas dos fosfatos, isso restringe a sua dissolução, pois a reação tende a atingir o equilíbrio. A presença de materiais capazes de diminuir ou retirar o cálcio (Ca) ou o P desse ambiente, como produtos com elevada CTC, com potencial de capturar o Ca, poderiam promover o deslocamento deste equilíbrio da reação para o lado que favorecesse mais a dissolução do fosfato (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007). Diante disso, espera-se que as SHs, devido a sua elevada CTC, possam alterar a dinâmica de liberação do P dos FNs. Além disso, no solo, essas substâncias podem ocupar os mesmos sítios de adsorção do P deixando-o mais disponível para as plantas (PAVINATO; ROSOLEM, 2008).

Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar a difusão, solubilização e eficiência agronômica de FNs de diferentes origens e com reatividades distintas quando misturados com diferentes proporções de SHs provenientes de leonardita.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Preparo e caracterização dos fertilizantes

Os fertilizantes utilizados para este estudo foram preparados por meio da mistura de FNs de diferentes origens (Bayóvar, Marrocos e Araxá) com SHs em diferentes proporções (2,5; 5 e 10% m/m). As características dos FNs, quanto aos teores de P_2O_5 , estão apresentadas na tabela 10.

Os FNs foram peneirados em malha de 60 mesh a fim de padronizar o tamanho das partículas em menores que 0.25 mm. As SHs foram fornecidas pela empresa de fertilizantes Heringer, provenientes de jazidas de leonardita, com alta solubilidade em água.

Tabela 10. Caracterização dos fosfatos naturais quanto aos teores de P_2O_5 total e solúvel em ácido cítrico (AC 2% (1:100)).

Fosfato Natural	Fósforo (P_2O_5)	
	Total	AC 2% (1:100)
	-----%-----	
Araxá	29,9	5,7
Bayóvar	28,9	14,8
Marrocos	30,0	9,0

Os tratamentos foram compostos da mistura de SHs na forma de pó aos FNs nas proporções de 2,5; 5 e 10% (m/m). Em seguida, para melhor homogeneização, foi adicionada água destilada na proporção fertilizante/água de 1/1 e agitado à 180 rpm em mesa agitadora do tipo horizontal, durante 1 hora. Após agitação, as misturas foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 100°C até atingirem peso constante. Após seco, os fosfatos foram finamente moídos, peneirados (< 0,25 mm) e granulados em um granulador tipo prato por via úmida, que consistiu na aplicação de uma solução ligante a base de dextrina (10% m/v) sobre a mistura seca para obtenção dos grânulos. Antes do processo de granulação, foi adicionado 3% (m/m) de argila bentonítica aos fosfatos para facilitar o processo de formação dos grânulos.

Os grânulos formados foram secos em estufa com circulação forçada de ar a 45 °C até peso constante e em seguida padronizados em grânulos de tamanho entre 2 a 3 mm. As etapas do processo de granulação estão mais detalhadas na figura 2. Os fertilizantes fosfatados obtidos foram caracterizados quanto aos teores de P_2O_5 total, extraído com ácido nítrico mais clorídrico, e quanto aos teores de P_2O_5 solúvel em água e em ácido cítrico à 2%, de acordo com as metodologias do Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2007) (Tabela 11).

Após a granulação dos fertilizantes foi realizada análises de difração de raios X (DRX) para avaliar se houve alguma mudança estrutural ou mineralógica nas rochas fosfatadas. Para tanto, foi empregado o método da lâmina em pó. Os difratogramas foram gerados utilizando o aparelho Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, com radiação $CuK\alpha$, com intervalo de análise de 5 a 60° 2 θ .

Tabela 11. Caracterização dos fertilizantes fosfatados produzidos quanto aos teores de P_2O_5 total, em água (H_2O) e ácido cítrico (AC 2% (1:100)).

Fertilizantes produzidos	Fósforo (P_2O_5)		
	Total	H_2O	AC 2% (1:100)
	-----%-----		
FNA + 2,5% AH	27,08	0,00	2,92
FNA + 5% AH	25,67	0,03	2,98
FNA + 10% AH	23,56	0,05	2,68
FNB + 2,5% AH	27,49	0,00	10,22
FNB + 5% AH	27,59	0,00	12,61
FNB + 10% AH	25,83	0,05	11,55
FNM + 2,5% AH	28,36	0,00	8,35
FNM + 5% AH	27,18	0,00	8,70
FNM + 10% AH	25,35	0,11	7,84

FNA: Fosfato Natural de Araxá; FNB: Fosfato Natural Reativo de Bayóvar; FNM: Fosfato Natural Reativo de Marrocos; AH: Ácido Húmico.

4.2.2. Difusão e disponibilidade do P proveniente dos fertilizantes

A difusão de P foi avaliada através da incubação em placa de petri, sendo utilizado um solo com baixo teor de P disponível, classificado como Latossolo Vermelho-amarelo distrófico de textura arenosa (EMBRAPA, 2013). O solo foi caracterizado quanto aos seus atributos químicos, físicos e mineralógicos e os resultados destas análises estão apresentados na figura 3 e tabela 6.

A partir dos resultados das análises químicas, o solo foi corrigido a fim de elevar a saturação por base à 70%. Para isso foi aplicado ao solo carbonato de cálcio e magnésio (p.a) na proporção 3:1, respectivamente, ficando este incubado por 15 dias, mantendo neste período a umidade em torno de 70% da sua capacidade máxima de retenção de água. Os atributos químicos do solo após sua correção estão apresentados na tabela 6.

O estudo da difusão foi desenvolvido no laboratório de Química e Fertilidade de Solo do Departamento de Ciência do Solo - ESALQ/USP. Os procedimentos foram semelhantes aos adotados por Degryse e McLaughlin (2014) e estão descritos no item 3.2.2.

O experimento foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 3, com dois tratamentos adicionais e 4 repetições. Os fatores avaliados foram: três FNs: Araxá, Bayovar e Marrocos, associados a três proporções de SHs (2.5; 5 e 10%) e dois tratamentos adicionais: SPT e controle.

4.2.2.1. Atributos avaliados

Ao fim do período de incubação, as placas de petri foram abertas e o solo amostrado na forma de anéis concêntricos, iniciando pela região central, nos seguintes raios: 0 – 7,75; 7,75 - 13,5; 13,5 - 25,5 e 25,5 - 43 mm (Figura 5). Em cada secção do solo amostrada foram realizadas as seguintes análises: pH em água (relação 1:10); P disponível – resina e P total – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

O pH do solo foi determinado na proporção de 10 mL de água destilada em e 1 g de solo, agitado em tubo falcon de 15 mL à 180 rpm, durante 5 minutos em mesa horizontal. Após, deixou-se 15 minutos em repouso e então o pH foi determinado em pHmetro de bancada digital, modelo DM-23 Digimed. Devido à baixa quantidade de solo nas secções centrais das placas, foi necessário diminuir a quantidade de solo para determinação do pH, porém, manteve-se a relação solo:água (1:10).

Para a determinação do P disponível seguiu-se a primeira etapa do fracionamento de P proposto por Hedley, Stewart e Chauhan (1982). A metodologia baseou-se em adicionar 10 mL de água destilada e uma lâmina de resina aniônica (1,0 x 2,0 cm) carregada com NaHCO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em tubo plástico de 15 mL contendo 0,5 g de solo, seguido de agitação por 16 horas em agitador do tipo “end-over-end” à 33 rpm. Ao término desse período as resinas foram removidas dos fracos com o auxílio de uma pinça e levemente lavadas com água destilada para remover o solo que pudesse estar aderido a elas. As resinas foram posteriormente transferidas para outro tubo contendo 10 mL de solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, onde permaneceram em repouso durante 90 minutos. Ao fim desse tempo, os tubos foram fechados e agitados em mesa horizontal durante 30 minutos à 150 rpm, de modo que garantisse a movimentação constante da resina. Finalizado esse processo, as resinas foram recuperadas e o P do extrato determinado por colorimetria seguindo a metodologia descrita por Murphy e Riley (1962).

A determinação do P-total seguiu a metodologia de Olsen e Sommers (1982) modificado por Gatiboni (2003). Assim, 0,05 g de solo foi colocado em tubo de digestão que recebeu 1 mL de MgCl_2 saturado e 4,0 mL de H_2SO_4 concentrado. Os tubos foram, então, levados ao bloco digestor e aquecidos à 200°C durante 90 minutos. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do bloco digestor para que esfriassem e a temperatura do bloco regulada para 100°C . Quando as amostras atingiram temperatura ambiente elas receberam 3

mL de H₂O₂ concentrado e retornaram ao bloco digestor onde permaneceram por mais 60 minutos à 100°C. Ao fim desse processo, as amostras foram transferidas para balão volumétrico de 100 ml e seu volume foi completado com água destilada. O P do extrato foi determinado por colorimetria seguindo os passos descritos por Murphy e Riley (1962).

Os dados foram submetidos a análise de normalidade (teste Shapiro-Wilk) e homoscedasticidade (teste de Barlett) a 5% de probabilidade de erro. Em seguida foi feito a análise de variância (ANOVA). O teste Tukey ao nível de 5% de significância foi utilizado para comparações entre as médias dos tratamentos. As análises estatísticas dos dados foram realizadas por meio do pacote estatístico ExpDes (FERREIRA et al., 2013) no ambiente estatístico computacional R (R Core Team, 2017).

4.2.3. Avaliação da solubilidade dos fertilizantes no solo

O estudo de solubilização dos fertilizantes no solo (colunas de lixiviação) foi realizado com um Latossolo Vermelho-amarelo, de textura média, com baixo teor de P disponível, coletado na camada de 0 - 20 cm em área experimental da ESALQ/USP, Piracicaba - SP. O solo foi caracterizado quanto aos seus atributos químicos, físicos e mineralógicos, e os resultados destas análises estão apresentados na figura 6 e na tabela 7.

A partir dos resultados das análises químicas, o solo foi corrigido a fim de elevar a saturação por base à 70%. Para isso foi aplicado ao solo carbonato de cálcio e magnésio (p.a), na proporção 3:1, respectivamente, ficando este incubado por aproximadamente 15 dias, mantendo a umidade em torno de 70% da sua capacidade máxima de retenção de água. Os atributos químicos do solo após sua correção estão apresentados na tabela 7.

O experimento foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 4, com dois tratamentos adicionais (superfosfato triplo e controle – sem P) e 4 repetições. Os fatores estudados foram três FNs: Araxá, Bayovar e Marrocos e quatro proporções de SHs: 0; 2.5; 5 e 10%.

4.2.3.1. Montagem das colunas de solubilização dos fertilizantes

A solubilidade dos fertilizantes fosfatados foi avaliada através de percolação periódica de água e solução de ácido cítrico 2% em colunas com solo. Para confecção das

colunas foram utilizados tubos de acrílico termoplástico com 2.1 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura. Na parte inferior das colunas foram acopladas tampas de nylon com um furo no centro e nesse furo foi fixada uma mangueira plástica para a coleta da água percolada em frascos de plástico com capacidade de 70 mL. As colunas foram mantidas em um suporte de placa de fibra de madeira de média densidade (MDF), em posição vertical por 60 dias.

Após a montagem das colunas foi colocado 50 g de solo em cada uma e em seguida adicionado água até atingir a saturação. Após a saturação, foram adicionados, superficialmente, os fertilizantes correspondentes a cada tratamento na dose de 100 mg de P por coluna, com base no teor total de P de cada produto. A partir disso, iniciou-se a lixiviação diária com aplicação de 20 mL de água deionizada por 24 dias. Após esse período, iniciou-se a percolação a cada 3 dias de 20 mL de solução de ácido cítrico 2%, a razão da escolha do uso de ácido cítrico foi em função da água não ter solubilizado praticamente nada nos primeiros 24 dias. Os lixiviados foram coletados e o teor de P determinado em espectrofotômetro de absorção, seguindo a metodologia de Murphy e Riley (1962).

Ao fim dos 60 dias as colunas foram desmontadas e o solo foi amostrado em camadas de 0-1; 1-2; 2-3; 3-6 e 6-10 cm, iniciando do topo das colunas onde foram adicionados os fertilizantes (Figura 8). Após a amostragem, o solo foi seco a 40 °C para posterior realização do fracionamento de P.

4.2.3.2. Fracionamento de P do solo

O fracionamento químico do P no solo das amostras de solubilização usando SHs como tratamentos foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Hedley, Stewart e Chauhan (1982), com as modificações feitas por Condon, Goh e Newman (1985). Em resumo, esta metodologia baseia-se em pesar 0,5 g de solo e submetê-lo a diferentes extratores em ordem sequencial, sendo eles: resina de troca aniônica, extraí P inorgânico (Pi_{RTA}), $NaHCO_3$ 0,5 mol L⁻¹, extraí P inorgânico e orgânico (Pi_{BIC} e Po_{BIC}), NaOH 0,1 mol L⁻¹, extraí P inorgânico e orgânico ($Pi_{Hid0.1}$ e $Po_{Hid0.1}$), HCl 1,0 mol L⁻¹, extraí P inorgânico (Pi_{HCl}) e NaOH 0,5 mol L⁻¹, extraí P inorgânico e orgânico ($Pi_{Hid0.5}$ e $Po_{Hid0.5}$). Para este estudo foi realizado a extração até o extrator HCl 1,0 mol L⁻¹ apenas. A última extração (NaOH 0,5 mol L⁻¹) considera frações mais recalcitrantes no solo, o que não era de interesse.

A determinação do P orgânico dos extratos alcalinos ($P_{O_{BIC}}$ e $P_{O_{Hid0.1}}$), foi feita de maneira indireta, da seguinte forma: pegou-se uma alíquota dos extratos para fazer digestão com persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em autoclave, obtendo-se o P total daquela fração. Assim, o P orgânico foi obtido pela diferença entre o P total e o P inorgânico. O P residual ($P_{residual}$) no solo foi determinado pela digestão da amostra com $H_2SO_4 + H_2O_2$ após as extrações anteriores. As leituras dos extratos, tanto ácidos como alcalinos, foram feitas em espectrofotômetro de absorção, seguindo a metodologia de Murphy e Riley (1962). Os compartimentos estimados com as respectivas frações foram: lábil (Pi_{RTA} , Pi_{BIC} e $P_{O_{BIC}}$), moderadamente lábil ($Pi_{Hid0.1}$, $P_{O_{Hid0.1}}$ e Pi_{HCl}) e não lábil ($P_{residual}$).

Os dados foram submetidos a análise de normalidade (teste Shapiro-Wilk) e homoscedasticidade (teste de Barlett) a 5% de probabilidade de erro. Em seguida foi feito a análise de variância (ANOVA). O teste Tukey ao nível de 5% de significância foi utilizado para comparações entre as médias dos tratamentos. As análises estatísticas dos dados foram realizadas por meio do pacote estatístico ExpDes (FERREIRA et al., 2013) no ambiente estatístico computacional R (R Core Team, 2017).

4.2.4. Avaliação da eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados

O experimento também foi conduzido na ESALQ/USP, Piracicaba - SP, em condições de casa de vegetação, utilizando como cultura teste o milho (*Zea mays* L.), híbrido 2B587 da Dow AgroSciences. Neste estudo foi utilizado um Latossolo vermelho-amarelo, de textura média, com baixo teor de P disponível, o mesmo solo utilizado no experimento de solubilização dos fertilizantes. O solo foi seco ao ar, passado em peneira com malha de 4 mm de abertura e corrigido afim de elevar a saturação por base à 70%, de acordo com a análise do solo. Suas características antes e após a correção podem ser observadas na tabela 7.

O experimento foi conduzido em vasos plásticos com capacidade para 3 L, que foram revestidos com sacos plásticos contendo 3 kg de solo corrigido. Com base na análise de solo, no dia do plantio foi realizada uma adubação básica com macros e micronutrientes. A adubação consistiu de 20 mg kg^{-1} de N na forma de nitrato de amônio (32% de N) e 60 mg kg^{-1} de K_2O na forma de Polyhalita (14% de K_2O) em mistura com o volume total de solo no vaso. Foi também adicionado 30 mL por vaso de uma solução contendo: 0,81 mg kg^{-1} B (H_3BO_3 p.a.), 1,56 mg kg^{-1} Fe ($Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ p.a.), 3,66 mg kg^{-1} Mn ($MnSO_4 \cdot H_2O$ p.a.), 4,0 mg kg^{-1} Zn

($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.), $1,33 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a.) e $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Mo ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a.). Aos 20 dias após a emergência, as plantas de milho receberam adubação adicional com N e micronutrientes, aplicando-se mais 40 mg kg^{-1} de N na forma de nitrato de amônio (32% de N) diluído em água e mais 30 mL por vaso da solução anterior contendo os micronutrientes.

Com base nos resultados obtidos com os experimentos anteriores (difusão e solubilização), foram escolhidos aqui somente as fontes SPT, o fosfato natural de Marrocos (FNM) associado as doses de SHs, obtendo-se, assim, cinco tratamentos (SPT; FNM; FNM + 2.5% SHs; FNM + 5% SHs; FNM + 10% SHs) mais o controle (Sem P) totalizando seis tratamentos. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, envolvendo 6 tratamentos, com 4 repetições, totalizando 24 unidades experimentais. A dose de P aplicada foi de 60 mg kg^{-1} de solo, baseado no teor total de P de cada fertilizante. A homogeneização do fertilizante no solo em cada tratamento foi feita manualmente, em sacos plásticos, retornando as amostras aos vasos em seguida.

Após a aplicação dos tratamentos, cada vaso recebeu cinco sementes de milho. Dez dias após a semeadura foi realizado o desbaste, deixando duas plantas de milho por vaso. A umidade do solo foi mantida a 70% da sua CMRA.

O experimento foi conduzido durante 45 dias. Ao fim deste período, as plantas foram cortadas rente ao solo, sendo as raízes lavadas em água destilada. As amostras de parte aérea e raízes foram acondicionadas em sacos de papel e levadas para estufa com circulação forçada de ar a 65°C até atingir massa constante. Após secas, foram pesadas em balança analítica para determinação da matéria seca e moídas para determinação dos teores de P foliar via digestão nítrico-perclórica (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Após o corte das plantas e antes da lavagem das raízes foram coletadas amostras de solo de cada vaso para as seguintes determinações: pH em CaCl_2 e Ca, Mg, K e P por resina de troca iônica de acordo com a metodologia descrita por Raij et al. (2001).

O P acumulado nas plantas de milho foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$P_A = ([P] \times MSPA)/1000$$

ou

$$P_A = ([P] \times MSR)/1000$$

onde P_A é o P acumulado (mg vaso^{-1}), $[P]$ é a concentração de P no tecido vegetal (mg Kg^{-1}); MSPA é a massa seca da parte aérea (g) e MSR é a massa seca da raiz.

A eficiência agronômica dos fosfatos estudados em relação a fonte de elevada solubilidade em água (SPT), denominada, portanto, eficiência agronômica relativa (EAR) foi obtido a partir da seguinte equação:

$$EAR_i = \frac{Y_i - Y_0}{Y_{SPT} - Y_0} * 100$$

onde Y_i é a produção de matéria seca pela fonte i , Y_{SPT} é a produção de matéria seca pela fonte padrão (Superfosfato Triplo) e Y_0 é a produção de massa seca pelo tratamento controle.

Os dados foram submetidos a análise de normalidade (teste Shapiro-Wilk) e homoscedasticidade (teste de Barlett) a 5% de significância. Em seguida os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA). O teste Tukey ao nível de 5% de significância foi utilizado para comparações entre as médias dos tratamentos. As análises estatísticas dos dados foram realizadas por meio do pacote estatístico ExpDes (FERREIRA et al., 2013) no ambiente estatístico computacional R (R Core Team, 2017).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Difratometria de raios X

Os difratogramas dos FNs puros e com doses crescentes de SHs foram obtidos pelo método da lâmina em pó (Figura 19). As análises de difração de raios X mostraram que a apatita é o mineral dominante em todas as amostras analisadas, como já era esperado. As SHs não foram capazes de alterar a estrutura cristalina das apatitas, mesmo em sua dose mais elevada (10%). Os picos de difração do FNB referentes a apatita são mais largos e de menor intensidade que aqueles presentes nos FNA e FNM, indicando que o FNB contém apatitas de menor cristalinidade, o que evidencia também sua maior reatividade quando comparado com os outros fosfatos estudados (Tabela 10) (SANTOS et al., 2016).

A simples mistura de SHs aos FNs não teve efeito diretamente na solubilização do P contido nos minerais de apatita. Porém, espera-se que a eficiência agronômica desses fosfatos contendo SHs seja maior do que a dos fosfatos puros. Isso porque as SHs podem contribuir para diminuição da adsorção do P aos solos, uma vez que elas ocupam seus sítios de adsorção e complexam Fe, Al e Ca, como já foi relatado em diferentes estudos (HUA et al., 2008; ERRO et al., 2012; HERRERA et al., 2016; ROSAN; SILVA; MALUF, 2018).

Figura 19. Difratomogramas de raios X dos FNs puros e com doses crescentes de SHs, lâminas em pó. Ap = apatita; Qz = quartzo.

4.3.2. Difusão do P no solo em função das fontes fosfatadas e SHs

4.3.2.1. Mudanças no pH do solo

De maneira geral, os FNs associados à SHs proporcionaram aumento nos valores de pH em todas as secções, quando comparados ao controle, sendo que essa diferença não foi significativa apenas na primeira secção (<7,75mm de distância do grânulo). O SPT também foi capaz de elevar o pH do solo, se mostrando mais efetivo do que os FNs contendo SHs apenas na segunda secção (7,75 – 13,5 mm) (Figura 20).

Durante a dissolução dos fertilizantes fosfatados no solo, alguns fatores podem contribuir para que ocorra alterações no pH. A troca dos cátions acompanhantes dos fosfatos com o H^+ dos sítios de adsorção e o próprio pH do fertilizante são dois fatores que podem contribuir para diminuir o pH do solo em torno dos grânulos (LOMBI et al., 2004a). Diante disso, era esperado diminuição do pH nos solos que receberam o fosfato solúvel SPT, por ele conter Ca solúvel e seu pH em solução saturada ser próximo de 1.0 (HEDLEY; McLAUGHLIN, 2005). Tal fato foi observado por Lombi et al. (2004) ao estudar a labilidade, a solubilidade e a mobilidade de diferentes fontes fosfatadas, incluindo o SPT, em solos calcários e não calcários alcalinos. Os autores observaram também que a diminuição do pH foi mais acentuada próximo ao local de aplicação do fertilizante.

Figura 20. pH do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais dentro de cada fator não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste Tukey em cada secção. FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; SHs = substâncias húmicas; ns=não significativo.

Diferente de Lombi et al. (2004) e concordando com os resultados obtidos neste estudo, Cesar (2016), ao avaliar a difusão de P proveniente de várias fontes fosfatadas em dois solos tropicais com textura contrastantes, observou que todas as fontes fosfatadas avaliadas, entre elas o MAP e o SPT associadas ao FNB ou não, foram capazes de aumentar o pH de ambos os solos próximo ao local de aplicação do fertilizante. Nesse caso, o aumento de pH pode ser justificado pela própria adsorção específica do P ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) à superfície dos óxidos de Fe e Al, que libera OH^- para a solução do solo (GOLDEN et al., 1991).

No estudo de Lombi et al. (2004) é importante destacar que foram utilizados solos calcários e com pH alcalinos, com características muito diferentes dos solos tropicais, e os resultados contrastantes com o estudo de Cesar (2016) podem ser atribuídos à essas diferenças, pois nesses tipos de solos a precipitação do P com o Ca é um dos principais mecanismos que imobilizam o P no solo, o que não libera OH^- para o meio (HETTIARACHCHI et al., 2006).

4.3.2.2. Fósforo disponível (P-resina)

As adição de SHs não influenciou nos teores de P disponível (P-resina) em nenhuma das secções avaliadas, exceto na primeira ($>7,75$ mm) quando foram associadas ao FNB, em que as maiores proporções de SHs (5 e 10%) resultaram também em maiores teores de P. Em relação as fontes utilizadas, observa-se que, na primeira secção, o FNA resultou em teor de P disponível bem inferior aos outros fosfatos estudados (Tabela 12), o que já era esperado devido a sua menor reatividade e ao fato das SHs não terem sido capazes de alterar sua estrutura mineralógica (Figura 19).

A difusão do P disponível no solo onde foram aplicados os FNs contendo SHs foi irrelevante, pois mesmo que seus resultados tenham sido superiores ao controle em todas as secções, essa diferença não passou de 3.5 mg kg^{-1} de P a partir da segunda secção (Tabela 12). De maneira geral, a difusão dos FNs com SHs foi muito inferior ao da fonte padrão (SPT). Toda a difusão do P proveniente do SPT supostamente ocorreu nos primeiros dias após a incubação, em função da saturação dos sítios de adsorção de P próximo ao grânulo de fertilizante. Após essa fase inicial, a difusão é limitada pela adsorção de P nos sítios adjacentes, onde a concentração de P não é tão elevada (DEGRYSE et al., 2017). Esse fato pode ser confirmado pelos resultados de Cesar (2016). Este autor verificou que, após 1 dia de incubação, a extensão da zona de difusão do SPT alcançou cerca de 70% do máximo que chegou aos 43 dias de incubação.

Nascimento et al. (2018), buscando informações a respeito da labilidade e difusão do P proveniente de fertilizantes fosfatados com diferentes formulações, entre eles o MAP comum e MAP associado a ácidos húmicos, em solos com características contrastantes, reportaram uma difusão do MAP associado a ácidos húmicos menor que a do MAP comum

em dois dos quatro solos estudados. Os autores atribuem essa menor difusão as reações de complexação entre os íons fosfatos, o Fe presente no solo e os ácidos húmicos.

Tabela 12. Teor de P disponível (P-resina) do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir da aplicação dos fertilizantes.

Fontes de P	P-resina			Média	Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)				
	2,5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----				
0 - 7,75 mm					
FNA	51,7 B ^{ns}	48,7 C	52,9 C	51,1	-
FNB	118,6 Ab	142,8 Aa	141,4 Aa	134,3	-
FNM	121,2 A ^{ns}	114,8 B	107,0 B	114,3	-
Média	97,2	102,1	100,4	<u>99,8 Ba</u>	<u>5,3 b</u>
SPT	-	-	-	<u>201,2 A</u>	-
7,75 - 13,5 mm					
FNA	-	-	-	7,0 ^{ns}	-
FNB	-	-	-	8,7	-
FNM	-	-	-	7,8	-
Média	8,3 ^{ns}	7,4	7,8	<u>7,8 Ba</u>	<u>5,5 b</u>
SPT	-	-	-	<u>87,1 A</u>	-
13,5 - 25,5 mm					
FNA	-	-	-	7,9 AB	-
FNB	-	-	-	9,2 A	-
FNM	-	-	-	7,3 B	-
Média	8,9 ^{ns}	7,8	7,6	<u>8,1 Ba</u>	<u>4,6 b</u>
SPT	-	-	-	<u>22,6 A</u>	-
25,5 - 43 mm					
FNA	-	-	-	8,5 B	-
FNB	-	-	-	10,4 A	-
FNM	-	-	-	9,3 B	-
Média	10,1 ^{ns}	9,2	9,0	<u>9,4 Aa</u>	<u>6,3 b</u>
SPT	-	-	-	6,9 B	-

Dentro de cada secção, médias (simples ou sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

No caso deste estudo, a granulação dos FNs contendo SHs pode ter dificultado a dissolução e, muito provavelmente, a difusão do P no solo. Quando os FNs estão na forma farelada ou em pó ocorre maior contato das suas partículas com o solo. Assim, o P liberado é inicialmente adsorvido à fase sólida do solo, causando um desequilíbrio e induzindo a dissolução de mais P do fosfato (DEGRYSE et al., 2017). Vários estudos já demonstraram que quanto menor o tamanho da partícula dos FNs maior é sua dissolução (GAUR, 1986; RAJAN et al., 1992; HOROWITZ; MEURER, 2003; RAFAEL et al., 2018).

O fato de não haver difusão de P a longas distâncias no solo não quer dizer, necessariamente, que o P disponível será diminuído, como foi observado por McBeath et al. (2012). Esses autores, ao avaliarem a difusão e disponibilidade de P e Zn provenientes de fertilizantes granulados e líquidos aplicados em solos secos e úmidos, constataram menor difusão e maior disponibilidade de P no solo seco. Os autores explicam que em solos secos ocorre diminuição das reações de sorção do P, o que justifica sua maior labilidade. Por outro lado, para que o P se movimente no solo, é necessária a presença de água.

Quase todo o P disponível proveniente dos fosfatos associados a SHs restringiu-se aos primeiros milímetros de solo (<7,75 mm). Mesmo o SPT se tratando de uma fonte solúvel, mais de 66% do seu P-resina também se manteve na primeira secção (Figura 21). A grande maioria dos trabalhos que estudam a movimentação do P proveniente dos fertilizantes fosfatados relata a sua baixa mobilidade nos solos (LOMBI et al., 2004a; LOMBI et al., 2004b; DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014; AVILA, 2016; DEGRYSE et al., 2017). Assim, a movimentação do P é um importante fator a ser considerado no manejo da adubação fosfatada.

Figura 21. Distribuição percentual do P-resina proveniente do fertilizante em cada secção (%Pfs1-4) calculado conforme a equação proposta por Lombi et al. (2004): $\%Pfs_i = \frac{(Pf)Si \cdot Wi}{\sum_{i=1-4} [(Pf)Si \cdot Wi]}$. Onde: i a secção da placa de petri (1 a 4); (Pf)Si o teor de P-resina em função da adição do fertilizante; Wi a massa de solo em uma determinada secção. (Pf)Si foi calculado subtraindo a média do tratamento controle dos demais tratamentos com fertilizantes. T1=FNA+2.5% SHs; T2=FNA+5% SHs; T3=FNA+10% SHs; T4=FNB+2.5% SHs; T5=FNB+5% SHs; T6=FNB+10% SHs; T7=FNMB+2.5% SHs; T8=FNMB+5% SHs; T9=FNMB+10% SHs; SPT=superfosfato triplo.

4.3.2.3. Fósforo Total

Com os resultados do P total (Figura 22) comprovou-se que as doses de SHs não influenciaram a difusão do P no solo. Praticamente todo o P proveniente dos FNs associados às SHs limitou-se à primeira secção de solo (Figura 23). O SPT apresentou maior difusão em relação à média dos outros fertilizantes avaliados na primeira e na segunda secção (figura 22), devido, principalmente, à sua alta solubilidade em água.

As fontes fosfatadas se distinguiram em relação ao P total apenas na segunda (7,75-13,5 mm) e na última (25,5-43 mm) secções. Na última secção houve diferença também entre a média das fontes e o controle. Essas diferenças na última secção podem ser atribuídas às variações analíticas, uma vez que na secção anterior não houve efeito dos tratamentos (Figura 22).

Figura 22. Teor de P-total do solo nas secções da placa de petri, coletadas em diferentes distâncias a partir do ponto de aplicação dos fertilizantes. Colunas seguidas de letras iguais dentro de cada fator não diferem significativamente ($P \leq 0,05$) pelo teste Tukey em cada secção. FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; SHs = substâncias húmicas; ns=não significativo.

Vários fatores podem influenciar a difusão do P proveniente dos fertilizantes no solo, dentre eles: as reações de adsorção e precipitação que ocorrem quando o P é adicionado ao solo, a quantidade de água presente no solo e as características de solubilidade dos fertilizantes, quanto mais solúvel, maior a probabilidade desse P se difundir no solo (DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014). Diante desses fatos, mesmo com a umidade do solo sendo mantida a 60% da CMRA e o solo ser textura arenosa, com baixa capacidade de adsorção de P (157 mg kg^{-1}), a baixa solubilidade dos FNs associados as SHs limitaram a difusão de P,

restringindo-a a primeira secção. De maneira geral, os teores de P disponível apresentados na tabela 14 representam em torno de 10% do teor total (Figura 22) de P no solo.

Figura 23. Distribuição percentual do P-total proveniente do fertilizante em cada secção (%Pfs1-4) calculado conforme a equação proposta por Lombi et al. (2004): $\%Pfsi = \frac{[(Pf)Si * Wi / \sum i = 1-4 ((Pf)Si * Wi)]}{1}$. Onde: i a secção da placa de petri (1 a 4); (Pf)Si o teor de P-total em função da adição do fertilizante; Wi a massa de solo em uma determinada secção. (Pf)Si foi calculado subtraindo a média do tratamento controle dos demais tratamentos com fertilizantes. T1=FNA+2.5% SHs; T2=FNA+5% SHs; T3=FNA+10% SHs; T4=FNB+2.5% SHs; T5=FNB+5% SHs; T6=FNB+10% SHs; T7=FNM+2.5% SHs; T8=FNM+5% SHs; T9=FNM+10% SHs; SPT=superfosfato triplo.

Outro fator que provavelmente dificultou a difusão de P no solo foi que os FNs contendo SHs estavam na forma granulada. Conforme observado na figura 19, as SHs não foram capazes de mudar a estrutura dos FNs num primeiro momento, mantendo sua solubilidade inalterada. Assim, quanto menor o contato desses produtos com o solo menor sua reatividade. Diante dos nossos resultados de difusão do P no solo e de vários outros estudos nessa linha (LOMBI et al., 2004; McBEATH et al., 2012; DEGRYSE; McLAUGHLIN, 2014; CÉSAR, 2016) confirma-se o fato de que apenas uma pequena porção (poucos milímetros) de solo recebe o P proveniente do fertilizante, principalmente quando se trabalha com fontes de baixa reatividade como é o caso do estudo em questão.

4.3.3. Solubilização dos fertilizantes fosfatados no solo

4.3.3.1. Potencial de lixiviação

Quantidades expressivas de P foram detectadas na água percolada no perfil das colunas de solo apenas no tratamento que recebeu a fonte solúvel (SPT). Durante 60 dias, os FNs puros e os que receberam SHs não foram capazes de liberar P suficiente para que fosse detectado na solução percolada (Figura 24).

Figura 24. Lixiviação de P dos fertilizantes fosfatados ao longo de 60 dias. T1=FNA+2.5% SHs; T2=FNA+5% SHs; T3=FNA+10% SHs; T4=FNB+2.5% SHs; T5=FNB+5% SHs; T6=FNB+10% SHs; T7=FNM+2.5% SHs; T8=FNM+5% SHs; T9=FNM+10% SHs; SPT=superfosfato triplo; CONT=controle.

Os resultados de solubilização do SPT podem ser claramente distribuídos em duas fases na liberação e lixiviação do P, uma rápida e outra lenta (Figura 24). A fase rápida compreende os 10 primeiros dias do experimento, nesse momento mais de 90% (57,3 mg) da lixiviação total de P (63,6 mg) já havia ocorrido. Do total de P lixiviado aos 10 dias mais de 75% (43,2 mg) ocorreu logo no primeiro dia. A partir do 10º dia a lixiviação de P do SPT se torna muito lenta, com apenas mais 6,3 mg de P até os 60 dias.

No caso dos FNs puros e com SHs, a baixa solubilidade dos mesmos impediu que houvesse a saturação dos sítios de adsorção de P no solo e, consequentemente, o pouco P

liberado inicialmente dessas fontes ficou retido na fase sólida do solo, impedindo sua lixiviação. Mesmo as SHs tendo a capacidade de ocupar os sítios de adsorção de P no solo deixando o P proveniente do fertilizante mais disponível (ERRO et al., 2012), a solubilidade dos FNs foi muito baixa, camuflando o efeito dessas substâncias. O fato dos fosfatos terem sido granulados deve ter contribuído consideravelmente para a baixa solubilização. Vários trabalhos que avaliaram a disponibilidade de P no solo proveniente de fosfatos complexados com SHs observaram efeitos positivos dessa associação, porém todos utilizaram fosfatos solúveis (HUA et al., 2008; ERRO et al., 2012; HERRERA et al., 2016; ROSAN; SILVA; MALUF, 2018).

4.3.3.2. Frações de P acumuladas no perfil do solo

As frações de P extraídas do solo (apresentadas separadamente nos apêndices D, E, F, G, H e I), foram agrupadas de acordo com sua labilidade, a fim de verificar como o P proveniente das fontes fosfatadas se acumula no solo e a partir daí estimar sua disponibilidade para as plantas. Assim, baseado no trabalho de Cross e Schlesinger (1995), os compartimentos estimados com as respectivas frações foram: lábil (P_{iRTA} , P_{iBIC} e P_{oBIC}), moderadamente lábil ($P_{iHid0.1}$, $P_{oHid0.1}$ e P_{iHCl}) e não lábil (P residual). Esses dados estão apresentados na tabela 15, 16 e 17, respectivamente.

Na fração de P lábil houve interação entre os fatores estudados em três das cinco camadas avaliadas (0 - 1; 3 - 6 e 6 - 10 cm). Nas demais camadas (1 - 2 e 2 - 3 cm) não houve diferença entre os fatores estudados (Tabela 13). Os três FNs puros e a mistura deles com as SHs aumentaram significativamente o P lábil no solo ao longo do perfil da coluna, o mesmo ocorreu com o SPT, sendo este último com valores superiores de P lábil em todas as camadas. Esse aumento significativo na fração lábil é resultado da elevada dose de P aplicada (100 mg coluna⁻¹ de P), mas também do efeito das SHs e da solução de ácido cítrico percolada na segunda parte do experimento. Ambos os compostos podem ocupar os sítios de adsorção do P (PAVINATO; ROSOLEM, 2008; CESSA et al., 2010) diminuindo a formação de ligações de alta energia do P dos fertilizantes com os constituintes do solo. As próprias características do solo também podem ter contribuído para estes resultados (Tabela 7), sendo a mais relevante a predominância de óxidos de Fe cristalinos, indicado pelo baixo valor da razão de Fe_{ox}/Fe_d (<0.05). Esses óxidos possuem menor capacidade de adsorver o P que está sendo liberado

pelo fertilizante quando comparados aos óxidos de Fe amorfos (Fe_{ox}) por apresentarem menor área superficial específica e, conseqüentemente, menos sítios de adsorção de P (HERNÁNDEZ; MEURER, 1998).

Tabela 13. Fração lábil de P nas diferentes camadas de solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P-lábil				Média	Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)					
	0	2.5	5	10		
-----mg Kg ⁻¹ -----						
0 – 1 cm						
FNA	143,5 Ba	78,5 Bb	87,2 Bb	91,3 Cb	99,4	--
FNB	190,9 Aa	136,5 Ab	176,4 Aab	199,3 Ba	175,8	--
FNM	213,5 Ab	145,1 Ac	178,8 Abc	274,4 Aa	203,0	--
Média	181,7	120,1	147,5	188,4	<u>159,6 Ba</u>	<u>21,8 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>638,8 A</u>	--
1 – 2 cm						
FNA	90,8	72,5	75,9	73,5	78,1 ^{ns}	--
FNB	75,5	75,9	86,7	82,2	80,0	--
FNM	76,9	79,7	90,8	83,3	82,6	--
Média	81,0 ^{ns}	76,0	84,4	79,6	<u>80,3 Ba</u>	<u>5,4 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>212,6 A</u>	--
2 - 3 cm						
FNA	109,2	96,0	84,4	102,0	97,8 ^{ns}	--
FNB	99,2	104,1	96,4	99,9	99,8	--
FNM	94,1	93,5	99,9	95,0	95,6	--
Média	100,8 ^{ns}	97,8	93,5	98,9	<u>97,7 Ba</u>	<u>13,8 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>248,9 A</u>	--
3 – 6 cm						
FNA	135,6 Aa	111,9 ^{ns} b	111,4 ^{ns} b	98,7 Bb	114,5	--
FNB	124,2 AB ^{ns}	106,1	124,2	123,4 A	119,5	--
FNM	111,7 B ^{ns}	116,2	128,7	124,7 A	120,4	--
Média	123,9	111,4	121,5	115,6	<u>118,1 Ba</u>	<u>10,0 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>271,7 A</u>	--
6 - 10 cm						
FNA	128,1 A ^{ns}	124,5 ^{ns}	131,9 ^{ns}	131,0 B	128,9	--
FNB	120,5 Bc	131,5 b	138,9 ab	142,0 Aa	133,3	--
FNM	119,6 Bb	130,1 a	133,0 a	133,0 Ba	129,0	--
Média	122,8	128,8	134,7	135,4	<u>130,3 Ba</u>	<u>5,5 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>205,4 A</u>	--

Dentro de cada seção, médias (sublinhadas ou não) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

Na primeira camada (0 - 1 cm), o FNA proporcionou os menores teores de P lábil quando comparado às outras fontes, consequência da sua menor reatividade. A presença de SHs parece ter prejudicado ainda mais o FNA. Já para os demais fosfatos (FNB e FNM) a incorporação de 10% de SHs proporcionou incremento significativo no teor de P lábil no solo

(Tabela 13). O resultado negativo proporcionado pelas SHs quando associadas ao FNA e positivo quando associadas aos demais fosfatos (FNB e FNM) também ocorreram na penúltima (3 - 6 cm) e última (6 - 10 cm) camadas de solo, respectivamente. Esse resultado negativo da presença das SHs quando associadas ao FNA não era esperado. Porém, ele pode ser explicado pelo fato de o FNA ter sido granulado quando foi associado com as SHs e quando puro não. Quando os FNs estão na forma farelada ou em pó suas partículas possuem maior área superficial específica, o que proporciona maior dissolução e eficiência agronômica desses fosfatos (DEGRYSE et al., 2017).

O SPT promoveu maior acúmulo de formas lábeis de P na camada superficial (0-1 cm), enquanto que para os demais fosfatos a distribuição do P ao longo das camadas foi mais uniforme (Tabela 13). O maior acúmulo de P lábil em todas as camadas das colunas que receberam o SPT é resultado da sua alta solubilidade.

Ao fim dos 60 dias a fração de P lábil na camada superficial (0 - 1 cm) representou entre 1,1 e 14% do P total no solo. Nas demais camadas, esse compartimento foi mais representativo, entre 21.8 e 43.4%, 27.8 e 44.2%, 31 e 46.8% e 32 e 43.4%, nas camadas de 1-2, 2-3, 3-6 e 6-10 cm, respectivamente, sem incluir os resultados do controle, onde a participação da fração lábil no P total variou de 4.2 a 9.1% (Figura 25). A menor participação do P lábil nos teores de P total do solo na camada mais próxima do local de aplicação dos fertilizantes (0 - 1 cm) está relacionada ao expressivo aumento do P ligado ao Ca dessa camada, forma esta que compõe a compartimento moderadamente lábil e é a forma predominante nos fosfatos estudados.

De maneira geral, grande parte do P proveniente de todos os fertilizantes aplicados acumulou-se no solo no compartimento moderadamente lábil, sendo esse acúmulo muito mais expressivo na primeira camada (Tabela 14), o que é justificado pelo fato de que dentro desse compartimento está incluído o P extraído por HCl que diz respeito ao P ligado ao Ca (CROSS; SCHLESINGER, 1995), já que todas as fontes aplicadas tinham a apatita como mineral predominante (Figura 19). Em relação aos FNs associados as SHs essa fração é predominante, pois o P se manteve na estrutura da apatita (P-Ca), uma vez que mais de 95% do P moderadamente lábil desses tratamentos foi extraído por HCl (Apêndices G e I). Já nas colunas que receberam o SPT, por se tratar de uma fonte solúvel, esse acúmulo é resultado principalmente das reações de precipitação do P com Fe e Al e da adsorção do P à superfície dos óxidos de Fe e Al, pois em torno de 75% do P moderadamente lábil desse tratamento foi

extraído pelo NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os 25% do total de P de moderada labilidade proporcionado pelo SPT que foi extraído pelo HCl, deve-se ao fenômeno conhecido por retrogradação, onde o P e o Ca livres em solução se ligam novamente, formando uma nova fase ou composto definido de baixa solubilidade, dependendo do pH do solo (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

Tabela 14. Fração moderadamente lábil de P nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes recirculadas e suas proporções de SNT						
Fontes de P	P moderadamente lábil				Média	Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)					
	0	2,5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
0 – 1 cm						
FNA	6152,7 Aab	4496,8 ^{ns} b	6800,7 Aa	6344,8 Aab	5948,8	--
FNB	2773,0 B ^{ns}	4361,9	4329,0 B	2227,7 B	3422,9	--
FNM	1523,3 Bb	4772,2 a	5697,3 ABa	6922,8 Aa	4729,0	--
Média	3483,1	4543,7	5609,1	5165,2	<u>4700,2^{ns}a</u>	<u>41,4 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>3548,3</u>	--
1 – 2 cm						
FNA	103,4	78,2	116,2	99,7	99,3 ^{ns}	--
FNB	90,7	88,6	84,2	88,7	88,0	--
FNM	85,7	85,6	94,7	86,2	88,0	--
Média	93,2 ^{ns}	84,1	98,3	91,5	<u>91,8 Ba</u>	<u>12,8 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>144,4 A</u>	--
2 - 3 cm						
FNA	104,2	93,8	94,2	95,8	96,9 ^{ns}	--
FNB	109,2	93,0	98,7	105,7	101,6	--
FNM	100,9	95,0	95,9	104,7	99,1	--
Média	104,7 a	93,9 b	96,2 b	102,0 ab	<u>99,2 Ba</u>	<u>25,5 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>176,0 A</u>	--
3 – 6 cm						
FNA	99,1 ^{ns} b	98,5 ^{ns} b	117,4 Aa	105,7 ^{ns} ab	105,2	--
FNB	99,6 ^{ns}	97,6	110,1 AB	106,3	103,4	--
FNM	101,8 ^{ns}	101,0	97,1 B	94,3	98,6	--
Média	100,2	99,0	108,2	102,2	<u>102,4 Ba</u>	<u>14,3 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>159,1 A</u>	--
6 - 10 cm						
FNA	114,9	97,9	101,3	99,3	103,3 B	--
FNB	119,1	98,0	103,7	105,5	106,5 AB	--
FNM	122,9	98,7	100,3	105,5	106,8 A	--
Média	118,9 a	98,2 c	101,7 bc	103,4 a	<u>105,5 Ba</u>	<u>7,9 b</u>
SPT	--	--	--	--	148,1 A	--

Dentro de cada secção, médias (sublinhadas ou não) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

De acordo com Rajan, Watkinson e Sinclair (1992) existem vários métodos que podem ser usados para avaliar a dissolução dos FNs nos solos, entre eles está o fracionamento de P. Esse método considera que: i) o P está presente nos fosfatos na forma de apatita (P-Ca), ii) essa forma de P não é solúvel em NaOH e sim em HCl e H₂SO₄ e iii) em solos ácidos, o P dissolvido é transformado em Al-P ou Fe-P. Utilizando esse método observamos que a dissolução foi muito baixa, devido aos altos valores de P no compartimento moderadamente lábil, predominantemente da, devido a fração extração com HCl (apêndice I).

O FNA, por ser a fonte de menor reatividade, proporcionou os maiores teores de P moderadamente lábil, na ausência de SHs, na primeira camada de solo. Já o FNB, por ser mais reativo resultou em menores teores de P nesse compartimento, inclusive quando associado às SHs. Nas demais camadas observou-se pouca variação entre as fontes fosfatadas e as doses de SHs no P moderadamente lábil do solo, porém, existe uma leve tendência de que a presença de SHs resulta em menores teores de P neste compartimento, o que pode ser devido à maior dissolução dessas fontes impulsionada pela capacidade das SHs agirem como um dreno do Ca por retê-lo em sua CTC (Tabela 14). Novais, Smyth e Nunes (2007) relatam que a dissolução dos FNs deverá ser mais intensa em solos com maior CTC e, particularmente, com maiores teores de matéria orgânica.

O teor de P não lábil no solo foi alterado pela adição dos FNs puros e/ou associados às SHs em todas as camadas avaliadas, não diferindo do controle apenas na camada de 2 - 3 cm. Mesmo sendo diferentes estatisticamente do controle, observa-se que a partir da segunda camada essa diferença, em valores absolutos, foi muito pequena, ou seja, muito pouco do P proveniente das fontes testadas se acumulou nessa forma no solo em camadas mais distantes do local da aplicação dos fertilizantes. Quando comparamos os resultados proporcionados pelo SPT com a média dos demais tratamentos, observamos que o acúmulo de P não lábil foi muito menor na primeira camada. Nas demais camadas não houve diferenças, com exceção da penúltima (3 - 6 cm), onde o SPT proporcionou maior acúmulo (Tabela 15).

Desdobrando a interação entre os fatores estudados na primeira camada observa-se que o FNA proporcionou o maior acúmulo de P não lábil no solo, com exceção de onde ele foi aplicado associado a 2.5% de SHs. Nesta mesma camada, observa-se que as doses de SHs favoreceram o acúmulo de P não lábil proveniente do FNM em todas as proporções quando

comparado com sua aplicação pura. Para os demais FNs as doses de SHs que proporcionaram os maiores acúmulos nesse compartimento de P foram 5 e 10%, para o FNA, e 2.5%, para o FNB. Nas demais camadas de solo, a variação nos teores de P não lábil entre os FNs e as doses de SHs foi muito pequena, o que pode ter ocorrido muito mais em função das variações analíticas do que da aplicação dos fertilizantes (Tabela 15).

Tabela 15. Fração não lábil de P nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P- não lábil				Média	Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)					
	0	2.5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
0 – 1 cm						
FNA	572,9 Ab	639,3 Bb	1018,7 Aa	1019,8 Aa	812,8	--
FNB	300,0 Bc	832,3 Aa	605,3 Bb	368,4 Cc	526,6	--
FNM	269,7 Bb	553,8 Ba	605,3 Ba	644,8 Ba	518,4	--
Média	380,9	675,2	743,2	677,7	<u>619,2 Aa</u>	<u>197,8 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>361,7 B</u>	--
1 – 2 cm						
FNA	128,1 ^{ns} b	128,3 ^{ns} b	156,2 Aa	143,3 Aab	139,0	--
FNB	127,2 ^{ns}	124,8	127,8 B	122,4 B	125,6	--
FNM	129,2 ^{ns}	116,3	112,3 B	121,0 B	119,8	--
Média	128,2	123,2	132,2	129,0	<u>128,1^{ns}a</u>	<u>111,4 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>133,0</u>	--
2 - 3 cm						
FNA	144,6	91,3	125,0	115,2	119,0 ^{ns}	--
FNB	146,2	115,9	137,9	126,5	131,6	--
FNM	136,0	126,5	153,9	126,7	135,7	--
Média	142,2 a	111,2 b	138,9 ab	122,7 ab	<u>128,8^{ns}</u>	<u>113,5</u>
SPT	--	--	--	--	<u>138,1</u>	--
3 – 6 cm						
FNA	149,5	139,4	129,5	121,1	134,8 A	--
FNB	141,1	126,7	121,3	119,9	127,2 B	--
FNM	138,3	121,8	122,9	126,2	127,3 B	--
Média	142,9 a	129,2 b	124,5 b	122,3 b	<u>129,7 Ba</u>	<u>109,8 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>149,4 A</u>	--
6 - 10 cm						
FNA	121,1	136,5	132,1	133,3	130,7 ^{ns}	--
FNB	119,2	130,9	123,9	133,0	126,7	--
FNM	120,6	137,7	129,0	130,7	129,5	--
Média	120,2 b	135,0 a	128,3 ab	132,3 a	<u>128,9^{ns}a</u>	<u>106,7 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>119,8</u>	--

Dentro de cada secção, médias (sublinhadas ou não) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

Quando observada a distribuição da labilidade do P (Figura 25), constata-se que no solo que não recebeu fertilizantes (controle) o P não lábil representa a maior parte do P total do solo (74-89%). Isso se justifica pela presença de minerais na fração argila que são capazes de adsorver fortemente o P, como é o caso da hematita, goethita, gibbsita e caulinita (Figura 6), tornando esse P indisponível para as plantas. Vários estudos realizados com solos tropicais relatam essa maior proporção de P não lábil nos solos devido a ligação de alta energia que ocorre entre o fosfato e os grupos funcionais dos oxihidróxidos de Fe e Al (GATIBONI et al., 2007; REDEL et al., 2007; PAVINATO; MERLIN; ROSOLEM, 2009; TIECHER et al., 2012; RODRIGUES et al., 2015; TELES et al., 2017).

Figura 25. Distribuição da labilidade de P nas diferentes camadas da coluna. T1=FNA; T2=FNA+2.5% SHs; T3=FNA+5% SHs; T4=FNA+10% SHs; T5=FNB; T6=FNB+2.5% SHs; T7=FNB+5% SHs; T8=FNB+10% SHs; T9=FNM; T10=FNM+2.5% SHs; T11=FNM+5% SHs; T12=FNM+10% SHs; SPT=superfosfato triplo; CONT=controle.

4.3.4. Eficiência agrônômica dos fertilizantes fosfatados

Devido à pequena variação nos resultados obtidos entre os diferentes FNs nos experimentos anteriores, foi escolhido apenas o FNM para avaliar o efeito das SHs na

eficiência agronômica dessa fonte. Este fosfato foi escolhido por possuir a maior reserva atualmente (USGS, 2017) e por se tratar do fosfato com solubilidade em ácido cítrico intermediária entre os três estudados nos experimentos anteriores (Tabela 10).

Como principais resultados, ressaltamos a enorme diferença entre as plantas de milho no dia da colheita (Figura 26). Nota-se que os FNs com e sem SHs (T1; T2; T3 e T4) não disponibilizaram P suficiente para que as plantas de milho expressassem seu potencial, tendo desempenho similar ao controle (T6). Desde os estágios iniciais até o momento da colheita todas as plantas que foram fertilizadas com o FNM, com ou sem SHs, apresentavam sintomas visuais de deficiência de P nas folhas velhas (arroxamento das bordas e limbo).

Figura 26. Plantas de milho no dia da colheita mostrando as diferenças entre os tratamentos. T1=FNM; T2=FNM+2,5% SHs; T3=FBM+5% SHs; T4=FNM+10% SHs; T5=superfosfato triplo; T6=controle.

Os resultados de MSPA, MSR, P acumulado na parte aérea e na raiz em função da aplicação dos fosfatos e suas respectivas EAR estão apresentados na tabela 16. Para a variável MSPA a presença de SHs proporcionou valores similares ao tratamento controle e muito abaixo dos obtidos com o SPT. Nesse caso, parece que a presença de SHs desfavoreceu a produção de MSPA, uma vez que as plantas que receberam o FNM puro (T1) produziram mais do que as que receberam o FNM associado a SHs. Para as demais variáveis (MSR e P acumulado na parte aérea e na raiz) todos os tratamentos se mostraram igualmente inferiores a fonte padrão (SPT). A EAR dos fosfatos testados foi muito baixa mostrando que é

inviável a aplicação de FNs contendo SHs na forma granulada, em culturas de ciclo curto, como o milho, pois a velocidade de liberação de P dessas fontes não acompanha a demanda nutricional da cultura.

Tabela 16. Massa seca e teor de P da parte aérea e raiz das plantas de milho em função das proporções de SHs no FNM.

Tratamentos	Massa seca (g)		P acumulado (mg vaso ⁻¹)		EAR (%)
	Parte Aérea	Raiz	Parte Aérea	Raiz	
T1	2,12 b	2,11 b	1,27 b	0,94 b	10,3
T2	-1,17 bc	1,19 b	0,56 b	0,46 b	2,8
T3	0,70 c	0,69 b	0,37 b	0,26 b	0,0
T4	1,05 c	1,10 b	0,55 b	0,41 b	1,9
T5	13,51 a	5,85 a	14,34 a	3,92 a	100
T6	0,81 c	0,64 b	0,38 a	0,19 b	--

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. EAR=eficiência agrônômica relativa. T1=FNM; T2=FNM+2,5% SHs; T3=FBM+5% SHs; T4=FNM+10% SHs; T5=superfosfato triplo; T6=controle.

É fato que o menor crescimento das plantas foi consequência do limitado teor de P disponível no solo, como preconiza a lei de Liebig, porém, essa limitação não foi devido à presença das SHs, mas sim devido à baixa dissolução desses produtos ocasionada pela granulação e, conseqüentemente, pela sua menor área superficial específica, o que limitou seu contato com o solo. Devido a esta restrição, não foi possível observar nenhum efeito benéfico das SHs neste experimento.

Os baixos teores de P-resina no solo após o corte das plantas de milho onde foi aplicado os fosfatos contendo SHs são resultado da sua baixa dissolução devido a menor área de contato deles com o solo. Os teores dos demais nutrientes (Mg e K) foram maiores na presença de SHs quando comparados com os teores do solo que recebeu o SPT. Isso se deve a menor absorção pelas plantas, uma vez que o crescimento delas foi bastante limitado. Para os teores de Ca, não houve diferenças significativas entre os tratamentos. Já os resultados de pH apresentaram diferenças muito pequenas, variando de 4.6, onde foi aplicado o FNM com 2.5 e 5% de SHs, a 4.9 onde foi aplicado o FNM puro (Tabela 17).

Tambunan (1992) estudando a dissolução de fosfatos da Carolina do Norte, em solos da Nova Zelândia e da Indonésia encontraram diversas evidências que os fatores que mais influenciam a amplitude dessa dissolução estão relacionados às características dos solos, sendo a capacidade em fornecer ácidos e retirar o Ca do local de dissolução os mais importantes. Diante disso, uma vez que você limita o contato das partículas dos FNs com o

solo, como na granulação, você está limitando esses efeitos do solo sobre essas partículas também, como foi observado nesse estudo.

Tabela 17. Análises químicas no solo após o corte das plantas de milho em função das proporções de SHs no FNM.

Tratamentos	pH CaCl ₂	P-resina	Ca	Mg	K
		mg dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	
T1	4,9 a	27,5 ab	13,6 ^{ns}	4,2 a	0,4 b
T2	4,6 b	9,4 c	9,6	4,1 a	0,8 a
T3	4,6 b	11,5 bc	8,8	4,6 a	0,9 a
T4	4,8 ab	8,6 c	10,4	4,3 a	0,8 a
T5	4,8 ab	33,9 a	8,4	2,3 b	0,2 b
T6	4,8 ab	5,8 c	11,0	4,4 a	0,8 a

Figura 27. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. T1=FNM; T2=FNM+2,5% SHs; T3=FBM+5% SHs; T4=FNM+10% SHs; T5=superfosfato triplo; T6=controle.

Avaliando o efeito do tamanho das partículas de diferentes rochas fosfatadas em alterar o P solúvel e a EAR das fontes fosfatadas, Rajan et al. (1992), observaram que quanto maior o tamanho da partícula menor a solubilidade e a EAR desses produtos. Além do tamanho das partículas existem outros fatores que influenciam a sua dissolução e que devem ser levados em consideração quando se deseja utiliza-los como fertilizantes aplicando-os diretamente ao solo. Esses fatores estão relacionados as propriedades do próprio fosfato natural (grau de substituição isomórfica e composição química), do solo (pH, concentração de Ca, concentração de P na solução, matéria orgânica, umidade e temperatura) e das plantas que serão cultivadas (exsudação de ácidos orgânicos, absorção de grandes quantidades de Ca e P) (RAJAN; WATKINSON; SINCLAIR, 1996).

Diante dos resultados insatisfatórios desse estudo, gera-se a necessidade de mais pesquisas no sentido de avaliar os efeitos da aplicação das SHs sobre a dissolução dos FNs com diferentes granulometrias, bem como procurar outras formas de aumentar a reatividade destas fontes pouco solúveis.

Conclusões

As SHs não influenciaram na difusão e nem na disponibilidade do P proveniente dos FNs no solo. Elas também não foram capazes de alterar a estrutura mineralógica dos FNs.

Não houve lixiviação do P proveniente dos FNs, tanto puros como associados às SHs, o que indica que suas dissoluções são muito baixas, porém, esses fosfatos foram capazes de aumentar os teores de P lábil e moderadamente lábil no solo.

Com base nos resultados de difusão, solubilização e, principalmente, de eficiência agronômica, a utilização dos FNs associados às SHs na forma granulada para aplicação direta como fertilizante fosfatado não é recomendada. A baixa solubilização de P dos FNs não é capaz de suprir adequadamente a demanda deste nutriente pelas culturas, especialmente no começo do ciclo.

Referências

ANDA. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2016.

AVILA, M. A. P. **Influência do silício sobre a difusão do fósforo no solo e na eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados granulados**. 2016. 101 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes, corretivos, inoculantes, substratos e contaminantes**. Brasília, 2007. 140p.

BOLLAND, M. D. A.; GILKES, R. J. The Chemistry and Agronomic Effectiveness of Phosphate Fertilizers. **Journal of Crop Production**, v.1, p. 139-163, 1998.

CESAR, F. R. C. F. **Eficiência agronômica de misturas no mesmo grânulo de fosfatos acidulados, fosfatos naturais e enxofre elementar**. 2016. 132 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

CESSA, R. M. A.; VITORINO, A. C. T.; CELI, L.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Adsorção de fósforo em frações argila na presença de ácido fúlvico. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 5, p. 1535–1542, 2010.

CONDRON, L.M.; GOH, K.M.; NEWMAN, R.H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. **European Journal of Soil Science**, New Jersey, v. 36, p. 199-207, 1985.

CROSS, A.F.; SCHLESINGER, W.H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, Amsterdam, v. 64, n. 3/4, p. 197-214, 1995.

DEGRYSE, F.; BAIRD, R; SILVA, R. C.; MCLAUGHLIN, M. J. Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. **Plant Soil**, v.410, p. 139–152, 2017.

DEGRYSE, F.; McLAUGHLIN, M. J. Phosphorus diffusion from fertilizer: Visualization, chemical measurements, and modeling. **Soil Science Society of America Journal**, Madison. v. 78, n. 3, p. 832-842, 2014.

ERRO, J.; URRUTIA, O.; BAIGORRI, R.; APARICIO-TEJO, P.; IRIGOYEN, I.; TORINO, F.; MANDADO, M.; YVIN, J. C.; GARCIA-MINA, J. M. Organic Complexed Superphosphates (CSP): Physicochemical characterization and agronomical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 2008–2017, 2012.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 353 p.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A (2013). **ExpDes: Experimental Designs package**. R package version 1.1.2. Disponível em <<http://CRAN.R-project.org/package=ExpDes>>.

GATIBONI, L.C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003. 231 p. Tese (Doutorado em Biodinâmica dos Solos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GATIBONI, L.C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; FLORES, J.P.C. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 691-699, 2007.

GAUR, A. C. Particle Size of Rock Phosphate and Microbial Solubilization. **Zentralblatt für Mikrobiologie**. v. 141, p. 103-105, 1986

GOLDEN, D. C. WHITE, R. E.; TILLMAN, R. W.; STEWART, R. B. Partially acidulated reactive phosphate rock (PAPR) fertilizer and its reactions in soil. 1. Initial movement of dissolved ions and solubility of the phosphate rock residue. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v.28, p.281-293, 1991.

HEDLEY, M.; McLAUGHLIN, M. Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils. In: SIMS, J. T.; SHARPLEY, A. N. (Ed.). **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 2005. p. 181-252. (Agronomy Monograph, 46).

HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B.; CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 970-976, 1982.

HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E. J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do uruguai. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 22, p. 223–230, 1998.

HERRERA, W. F. B.; RODRIGUES, M.; TELES, A. P. B.; BARTH, G.; PAVINATO, P. S. Crop yields and soil phosphorus lability under soluble and humic-complexed phosphate fertilizers. **Agronomy Journal**, v. 108, p. 1692–1702, 2016.

HETTIARACHCHI, G.M.; LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M.J.; CHITTLEBOROUGH, D.; SELF, P. Density Changes around Phosphorus Granules and Fluid Bands in a Calcareous Soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.70, p.960-966, 2006.

HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. Eficiência agronômica de fosfatos naturais. In: SIMPÓSIO SOBRE FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2003, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: Potafos/Anda, 2003. CD-ROM.

HUA, Q.-X.; LI, J.-Y.; ZHOU, J.-M.; WANG, H.-Y.; DU, C.-W.; CHEN, X.-Q. Enhancement of Phosphorus Solubility by Humic Substances in Ferrosols. **Pedosphere**, v. 18, p. 533–538, 2008.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. **Soil Science**, v.158, p. 442-446, 1994.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 100, p. 275–284, 2003.

LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M. J.; JOHNSTON, C.; ARMSTRONG, R. D.; HOLLOWAY, R. E. Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertilizer in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. **Plant and Soil**, The Hague, v. 269, n. 1, p. 25- 34, 2004a.

LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M. J.; JOHNSTON, C.; ARMSTRONG, R. D.; HOLLOWAY, R. E. Mobility and lability of phosphorus from granular and fluid monoammonium phosphate differs in a calcareous soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 24, p. 682-689, 2004b.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

McBEATH, T. M.; McLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; ARMSTRONG, R.D. Dry soil reduces fertilizer phosphorus and zinc diffusion but not bioavailability. **Soil Science Society of America Journal**, v.76, p. 1301-1310, 2012.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 27, p. 31-36, 1962.

NASCIMENTO, C. A. C.; PAGLIARI, P. H.; FARIA, L. A. ; VITTI, G. C. Phosphorus mobility and behavior in soils treated with calcium, ammonium and magnesium phosphates. **Soil Science Society of America Journal**, 2018.

NOVAIS, R. F. de; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F. DE; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. DE; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471–537.

OLSEN, S. R.; SOMMERS, L. E. Phosphorus. In: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. pt.2, p.403-430.

PAVINATO, P. S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C. A. Phosphorus fractions in Brazilian Cerrado soils as affected by tillage. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 105, p. 149-155, 2009.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.911 - 920, 2008.

R CORE TEAM, (2017). **R: A language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<https://www.R-project.org>>.

RAFAEL, R. B. A.; FERNÁNDEZ-MARCOS, M. L.; COCCO, S.; RUELLO, M. L.; WEINDORF, D. C.; CARDELLI, V.; CORTI, G. Assessment of Potential Nutrient Release from Phosphate Rock and Dolostone for Application in Acid Soils. **Pedosphere**, v. 44, p. 44-58, 2018.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed..) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

RAJAN, S.S.S.; BROWN, M.W.; BOYES, M.K.; UPSDELL, M.P. Extractable phosphorus to predict agronomic effectiveness of ground and unground phosphate rocks. **Fertilizer Research**, v. 32, p. 291-302, 1992.

RAJAN, S.S.S.; WATKINSON, H.; SINCLAIR, A.G. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 57, p. 77-159, 1996.

REDEL, Y. D.; RUBIO, R.; ROUANET, J. L.; BORIE, F. Phosphorus bioavailability affected by tillage and crop rotation on a Chilean volcanic derived Ultisol. **Geoderma**, v. 139, p. 388–396, 2007.

RESENDE, A. V. de; FURTINI NETO, A. E. **Aspectos relacionados ao manejo da adubação fosfatada em solos do Cerrado**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2007. 32 p.

RODRIGUES, M.; PAVINATO, P. S.; WITHERS, P. J. A.; TELES, A. P. B.; HERRERA, W. F. B. Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1050–1061, 2015.

ROSAN, S. D.; SILVA, C. A.; MALUF, H. J. G. M. Humic acid-phosphate fertilizer interaction and extractable phosphorus in soils of contrasting texture. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 49, p. 32–42, 2018.

SANTOS, W. O.; HESTERBERG, D.; MATTIELLO, E.M.; VERGÜTZ, L.; BARRETO, M. S. C.; SILVA, I. R.; SOUZA-FILHO, L. F. S. Increasing soluble phosphate species by treatment of rock phosphate with acidic mine waste. **Journal of Environmental Quality**, v.45, p.1988-1997, 2016.

TAMBUNAN, D. Dissolution and plant-availability of phosphate rocks in selected New Zealand and Indonesian soils. 1992. 304 p. Thesis (Doctor of Philosophy in Soil Science) – Massey University, New Zealand, 1992.

TELES, A. P. B.; RODRIGUES, M.; BEJARANO HERRERA, W. F.; SOLTANGHEISI, A.; SARTOR, L. R.; WITHERS, P. J. A.; PAVINATO, P. S. Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers? **Soil Use and Management**, v. 33, n. 1, p. 34–44, 2017.

TIECHER, T.; RHEINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J.; CALEGARI, A. Forms of inorganic phosphorus in soil under different long term soil tillage systems and winter crops. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, p. 271–281, 2012.

USGS. Mineral commodity summaries 2017. **US Geological Survey**, 2017. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2018

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na revisão de literatura realizada nesse estudo é possível afirmar que a baixa disponibilidade de P é algo comum na maioria dos solos tropicais e que, diante dessa deficiência, a produção agrícola fica altamente dependente do uso de fertilizantes fosfatados, uma vez que o P é essencial e insubstituível para o desenvolvimento das plantas.

Os fertilizantes fosfatados são produzidos a partir da acidulação das rochas fosfatadas, um recurso natural não renovável, e comumente apresentam baixa eficiência agronômica em solos com avançado grau de intemperismo. Vários estudos já relatam a possibilidade de suas reservas chegarem ao fim, o que compromete a segurança alimentar mundial. Diante desse fato, tem-se aumentado a procura por fontes de P que proporcionem resultados mais promissores do que as que já existem no mercado.

Assim, as hipóteses testadas aqui foram que a incorporação de materiais com alta capacidade de adsorção e/ou elevada capacidade de troca catônica (CTC), como argilas pilarizada (APs), zeólitas e substâncias húmicas (SHs) à FNs ou à fosfatos parcialmente acidulados pode ser uma alternativa para obter-se fertilizantes fosfatados mais eficientes agronomicamente.

No primeiro estudo (capítulo 3), foram produzidos fertilizantes fosfatados a partir da acidulação parcial (25 e 50%) de diferentes fosfatos naturais (FNs), Araxá (FNA), Bayóvar (FNB) e Marrocos (FNM), incorporando a eles materiais de alta reatividade, como as argilas pilarizadas (AP) e as zeólitas (Zeo) e avaliou-se a difusão, a solubilidade e a eficiência agronômica desses novos produtos. Os resultados mostraram que todos os fertilizantes produzidos foram capazes de aumentar as frações de P lábil e moderadamente lábil no solo. Porém, no solo mais próximo do local de aplicação dos fertilizantes, as fontes contendo APs com 50% de acidulação proporcionaram maiores teores de P lábil quando comparadas com as fontes contendo zeólitas. A maior eficiência agronômica relativa (89,4%) foi obtida com a fonte produzida a partir do FNB com 50% de acidulação contendo APs.

No segundo estudo (capítulo 4) foram avaliadas a difusão, a solubilidade e a eficiência agronômica de três FNs, Araxá (FNA), Bayovar (FNB) e Marrocos (FNM), que foram misturados a três proporções de SHs (2,5; 5 e 10%). Os resultados mostraram que a utilização dos FNs associados às SHs na forma granulada para aplicação direta como fertilizante fosfatado não é recomendada. A baixa solubilização de P dos FNs não foi capaz de suprir

adequadamente a demanda deste nutriente pelas culturas, especialmente no começo do ciclo, e a presença das SHs não foi capaz de aumentar essa solubilização.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Frações lábeis de P inorgânico e orgânico no solo extraídas por resina de troca aniônica (P_{RTA}) e por bicarbonato de sódio 0.5 mol L^{-1} (P_{IBIC} e P_{OBIC}), nas diferentes camadas das colunas em função das fontes de fertilizantes fosfatados.

Fontes	P lábil ($mg\ kg^{-1}$)														
	P_{RTA}					P_{IBIC}					P_{OBIC}				
	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm
T1	220,7 a	132,6 a	139,5 b	129,7 b	89,6 d	400,9 a	74,2 b	75,3 c	80,2 a	51,1 d	88,6 a	42,9 a	16,8 a	14,5 b	10,6 a
T2	183,9 b	108,0 b	95,7 c	93,3 c	72,7 e	322,3 c	70,7 b	61,6 d	49,6 b	39,3 e	48,8 b	30,0 b	3,7 b	17,6 a	14,9 a
T3	190,6 b	132,5 a	151,4 b	132,1 b	107,1 b	396,2 a	81,0 a	86,0 b	76,6 a	59,8 b	61,0 a	32,2 b	20,1 a	11,9 b	14,5 a
T4	184,6 b	111,6 b	106,1 c	98,6 c	83,5 d	336,5 b	68,8 b	66,5 d	51,4 b	42,1 e	67,3 a	31,3 b	12,4 b	13,4 b	14,4 a
T5	208,1 a	133,1 a	154,8 b	140,0 b	123,8 a	369,7 b	79,5 a	80,9 c	77,5 a	59,1 b	61,1 a	32,4 b	19,7 a	24,6 a	19,6 a
T6	157,4 b	106,4 b	104,5 c	98,6 c	097,6 c	269,8 d	59,5 c	62,6 d	54,4 b	50,7 d	52,5 b	25,9 b	12,9 b	18,4 a	15,4 a
T7	207,0 a	132,0 a	137,0 b	132,8 b	113,1 b	280,8 d	72,2 b	76,3 c	76,1 a	58,6 b	95,4 a	27,9 b	7,7 b	19,1 a	13,8 a
T8	139,9 c	88,6 c	96,6 c	98,3 c	86,2 d	156,4 e	60,4 c	61,0 d	55,4 b	48,1 d	94,0 a	18,5 c	2,8 b	14,2 b	10,8 a
T9	245,7 a	137,8 a	143,1 b	130,7 b	112,5 b	312,8 c	74,4 b	70,2 d	67,8 a	53,4 c	66,0 a	10,2 d	26,4 a	15,9 b	11,0 a
T10	171,2 b	83,0 c	86,0 c	89,7 c	71,3 e	296,6 c	50,9 d	50,0 e	50,3 b	35,7 f	52,6 b	5,0 d	10,2 b	21,0 a	15,2 a
T11	217,0 a	140,3 a	186,6 a	137,4 b	119,8 a	269,0 d	72,1 b	76,7 c	74,1 a	54,3 c	80,9 a	7,8 d	16,4 a	10,5 b	14,2 a
T12	136,6 c	88,3 c	77,7 c	92,3 c	92,7 c	120,8 f	46,0 e	38,0 f	49,8 b	41,1 e	71,7 a	7,0 d	26,5 a	18,7 a	13,5 a
T13	72,4 d	50,2 d	55,4 d	67,3 d	76,0 e	34,7 g	35,4 f	33,6 f	39,8 c	39,8 e	33,3 b	5,1 d	20,1 a	28,4 a	12,2 a
T14	100,4 d	39,0 d	49,1 d	63,9 d	70,2 e	51,3 g	31,0 f	36,1 f	42,9 c	39,5 e	39,1 b	5,3 d	13,8 b	17,4 a	10,7 a
T15	134,2 c	39,3 d	49,1 d	57,5 d	67,0 e	37,1 g	31,0 f	33,3 f	39,5 c	39,5 e	42,1 b	6,4 d	11,5 b	14,6 b	12,9 a
T16	229,7 a	130,5 a	139,4 b	157,4 a	128,8 a	361,2 b	72,3 b	94,0 a	87,9 a	63,5 a	47,8 b	9,6 d	15,4 a	26,4 a	12,9 a
T17	0,7 e	0,5 e	0,2 e	0,3 e	0,4 f	4,0 h	3,7 g	5,4 g	6,0 d	2,3 g	17,0 b	1,1 d	8,1 b	3,5 b	2,7 b

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; T13 = fosfato natural de Araxá (FNA); T14 = fosfato natural de Bayóvar (FNB); T15 = fosfato natural de Marrocos (FNM); T16 = superfosfato triplo (SPT); T17 = controle.

APÊNDICE B. Frações moderadamente lábeis de P inorgânico e orgânico no solo extraídas por hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Pi_{Hid0,1} e Po_{Hid0,1}) e ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ (P_{HCl}), nas diferentes camadas das colunas em função das fontes de fertilizantes fosfatados.

Fontes	P moderadamente lábil (mg kg ⁻¹)														
	Pi _{Hid0,1}					Po _{Hid0,1}					P _{HCl}				
	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm
T1	2227,6 b	91,9 b	92,8 a	82,5 c	66,8 e	771,3 a	22,0 c	49,3 b	36,9 b	31,9 b	7619,2 b	3,0 a	1,7 c	1,5 b	5,5 a
T2	1348,3 c	89,6 b	77,3 c	69,5 e	57,6 f	302,1 c	18,6 c	36,0 c	29,2 b	23,2 c	10129,4 a	3,1 a	1,3 d	1,4 b	3,5 a
T3	2690,5 a	99,5 a	100,8 a	90,2 b	78,5 c	831,9 a	10,2 d	51,9 b	38,9 b	28,3 b	6683,8 b	3,6 a	1,7 c	1,7 b	4,6 a
T4	914,8 d	89,7 b	87,1 b	72,0 d	63,5 e	414,5 c	4,8 d	38,8 c	27,5 b	20,1 c	8939,4 a	2,9 a	1,2 d	1,5 b	4,9 a
T5	1340,6 c	99,8 a	102,1 a	91,7 b	76,3 c	518,5 b	16,8 c	49,4 b	39,1 b	22,0 c	6879,2 b	3,5 a	1,8 c	2,0 b	5,2 a
T6	907,1 d	90,7 b	82,1 b	73,3 d	72,6 d	264,8 c	1,2 d	35,2 c	28,2 b	21,6 c	11171,3 a	2,6 a	1,5 c	2,2 a	4,5 a
T7	677,2 d	99,9 a	97,0 a	87,2 b	88,7 b	308,5 c	11,2 d	42,7 c	35,4 b	22,6 c	6790,4 b	3,2 a	1,8 c	1,9 b	1,6 b
T8	359,4 e	87,0 b	84,1 b	77,2 d	87,8 b	292,3 c	8,2 d	37,3 c	42,2 b	22,8 c	9709,0 a	2,0 b	1,7 c	1,5 b	1,0 b
T9	1049,0 d	96,3 a	104,6 a	84,0 c	88,6 b	261,0 c	53,2 a	37,5 c	31,0 b	29,8 b	6529,9 b	1,8 b	2,0 b	2,9 a	1,0 b
T10	850,0 d	82,0 c	78,3 c	72,4 d	74,1 d	222,4 c	37,8 b	41,9 c	26,7 b	32,9 b	9928,1 a	0,7 c	1,4 d	1,7 b	0,7 b
T11	307,0 e	90,7 b	97,0 a	88,4 b	90,7 b	357,6 c	58,7 a	50,0 b	31,3 b	34,6 b	7506,7 b	1,2 c	2,0 b	2,0 b	1,2 b
T12	186,6 e	73,6 d	75,2 c	73,7 d	79,0 c	343,1 c	35,7 b	37,7 c	30,2 b	34,1 b	9851,1 a	0,7 c	1,3 d	1,4 b	0,9 b
T13	66,2 f	62,6 e	64,2 d	64,3 e	77,8 c	296,5 c	38,9 b	37,3 c	31,9 b	34,9 b	5789,9 b	1,7 b	2,6 a	2,8 a	2,0 b
T14	57,6 f	54,7 f	61,7 d	67,2 e	77,1 c	276,3 c	33,8 b	44,7 c	29,4 b	39,7 b	2439,1 c	2,1 b	2,7 a	2,9 a	2,2 b
T15	45,5 f	54,1 f	59,8 d	64,1 e	72,9 d	282,0 c	29,5 b	38,5 c	35,0 b	47,6 a	1195,8 d	1,9 b	2,5 a	2,7 a	2,3 b
T16	2136,6 b	97,3 a	101,2 a	99,4 a	96,5 a	511,7 b	45,3 a	72,3 a	57,0 a	49,7 a	899,8 d	1,8 b	2,4 a	2,6 a	1,9 b
T17	12,4 f	12,3 g	10,3 e	11,3 f	10,6 g	28,5 d	0,3 d	14,9 d	2,6 c	0,0 d	0,5 e	0,1 c	0,1 e	0,3 c	0,3 b

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; T13 = fosfato natural de Araxá (FNA); T14 = fosfato natural de Bayóvar (FNB); T15 = fosfato natural de Marrocos (FNM); T16 = superfosfato triplo (SPT); T17 = controle.

APÊNDICE C. Fração residual (P_{residual}) de P no solo, considerada não lábil, nas diferentes camadas das colunas em função das fontes de fertilizantes fosfatados.

Fontes	P não lábil (mg kg^{-1})				
	P_{residual}				
	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-6 cm	6-10 cm
T1	620,6 a	122,5 ^{ns}	128,6 b	138,8 a	133,0 a
T2	654,2 a	122,3	123,7 b	142,7 a	99,0 b
T3	600,0 a	126,5	130,6 b	146,4 a	107,4 b
T4	705,1 a	122,8	129,0 b	127,2 b	104,1 b
T5	387,7 c	125,8	131,3 b	148,5 a	112,6 a
T6	419,1 c	129,5	129,7 b	137,6 a	123,4 a
T7	395,3 c	125,3	138,3 b	149,9 a	116,3 a
T8	392,1 c	123,0	133,9 b	142,5 a	118,9 a
T9	357,4 c	135,0	148,0 a	149,4 a	114,4 a
T10	499,3 b	128,1	155,0 a	129,7 b	115,1 a
T11	396,4 c	136,0	155,4 a	141,3 a	117,5 a
T12	380,1 c	118,6	147,8 a	138,1 a	117,0 a
T13	572,9 b	128,1	144,5 a	149,4 a	121,0 a
T14	300,0 d	127,2	146,2 a	141,1 a	119,1 a
T15	269,7 d	129,3	136,0 b	138,3 a	120,5 a
T16	361,7 c	133,0	138,1 b	149,4 a	119,8 a
T17	94,8 d	111,4	113,5 b	109,8 c	106,7 b

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade. ns = não significativo. T1 = FNA + APs + 50% Ac.; T2 = FNA + APs + 25% Ac.; T3 = FNA + Zeo + 50% Ac.; T4 = FNA + Zeo + 25% Ac.; T5 = FNB + APs + 50% Ac.; T6 = FNB + APs + 25% Ac.; T7 = FNB + Zeo + 50% Ac.; T8 = FNB + Zeo + 25% Ac.; T9 = FNM + APs + 50% Ac.; T10 = FNM + APs + 25% Ac.; T11 = FNM + Zeo + 50% Ac.; T12 = FNM + Zeo + 25% Ac.; T13 = fosfato natural de Araxá (FNA); T14 = fosfato natural de Bayóvar (FNB); T15 = fosfato natural de Marrocos (FNM); T16 = superfosfato triplo (SPT); T17 = controle.

APÊNDICE D. Fração de P no solo extraída com resina de troca aniônica nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P extraído por Resina de troca aniônica (P _{RTA})					Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)				Média	
	0	2,5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
0 – 1 cm						
FNA	75,4	46,9	58,6	58,9	59,2 B	--
FNB	100,4	95,3	109,4	122,7	106,9 A	--
FNM	134,2	95,8	97,1	126,7	113,5 A	--
Média	102,3 a	79,3 b	88,4 ab	102,8 a	<u>93,2 Ba</u>	<u>0,7a</u>
SPT	--	--	--	--	<u>229,7 A</u>	--
1 – 2 cm						
FNA	50,2 Aa	34,0 ^{NS} b	36,8 Bb	35,5 ^{NS} b	39,1	--
FNB	39,0 B ^{NS}	39,3	46,1 AB	41,9	41,6	--
FNM	39,3 B ^{NS}	42,3	49,7 A	45,1	44,1	--
Média	42,7	38,5	44,2	40,8	<u>41,6 B</u>	<u>0,5 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>130,5 A</u>	--
2 – 3 cm						
FNA	55,4	51,1	51,1	49,2	51,6 ^{NS}	--
FNB	49,2	47,6	55,5	55,4	51,9	--
FNM	49,2	52,7	56,7	55,5	53,5	--
Média	51,2 ^{NS}	50,4	54,4	53,3	<u>52,3 Ba</u>	<u>0,2 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>139,4 A</u>	--
3 – 6 cm						
FNA	67,3	68,4	62,1	55,9	63,4 A	--
FNB	63,9	58,5	66,8	59,8	62,2 A	--
FNM	57,5	48,8	58,3	53,0	54,4 B	--
Média	62,9 a	58,5 ab	62,3 ab	56,2 b	<u>60,0 Ba</u>	<u>0,3 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>157,4 A</u>	--
6 – 10 cm						
FNA	76,0 Aa	65,0 ^{NS} b	69,4 ABb	66,6 Bb	69,2	--
FNB	70,2 Ba	64,1 b	70,9 Aa	72,4 Aa	69,4	--
FNM	67,0 B ^{NS}	61,2	64,4 B	63,1 B	63,9	--
Média	71,1	63,4	68,2	67,4	<u>67,5 Ba</u>	<u>0,4 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>128,8 A</u>	--

Dentro de cada secção, médias (simples e sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

APÊNDICE E. Fração de P inorgânico extraída com bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P inorgânico extraído por bicarbonato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ (Pi _{BIC})					Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)				Média	
	0	2,5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
0 – 1 cm						
FNA	34,7 B ^{ns}	21,6 ^{NS}	22,5 B	21,7 C	25,1	--
FNB	51,3 Aa	31,3 b	50,4 Aa	53,8 Ba	46,7	--
FNM	37,1 Bc	30,9 c	60,5 Ab	93,9 Aa	55,6	--
Média	41,0	27,9	44,5	56,5	42,5 Ba	4,0 b
SPT	--	--	--	--	361,2 A	--
1 – 2 cm						
FNA	35,4 Aa	23,6 Bb	25,2 Bb	25,4 Cb	27,4	--
FNB	31,0 B ^{ns}	30,0 A	31,5 A	32,1 A	31,2	--
FNM	31,0 Bab	28,9 Ab	33,3 Aa	28,8 Bb	30,5	--
Média	32,5	27,5	30,0	28,8	29,7 Ba	3,7 b
SPT	--	--	--	--	72,38 A	--
2 - 3 cm						
FNA	33,6 ^{NS} a	27,9 Bb	29,1 Bb	30,9 Bab	30,4	--
FNB	36,1 ab	33,5 Ab	36,5 Aab	38,3 Aa	36,1	--
FNM	33,3 ^{ns}	36,1 A	36,5 A	35,9 A	35,5	--
Média	34,3	32,5	34,0	35,0	34,0 Ba	5,4 b
SPT	--	--	--	--	94,0 A	--
3 – 6 cm						
FNA	39,8 Ba	32,4 Cc	35,5 Cb	35,2 Bbc	35,7	--
FNB	42,9 Aa	39,3 Bb	41,3 Bab	43,8 Aa	41,8	--
FNM	39,5 Bb	45,9 Aa	47,0 Aa	44,5 Aa	44,2	--
Média	40,7	39,2	41,3	41,2	40,0 Ba	6,0 b
SPT	--	--	--	--	87,9 A	--
6 - 10 cm						
FNA	39,8 ^{NS} b	40,0 Bb	46,6 Ba	48,4 Ba	43,7	--
FNB	39,5 b	52,6 Aa	51,9 Aa	53,5 Aa	49,4	--
FNM	39,5 b	51,0 Aa	50,0 ABa	50,4 ABa	47,7	--
Média	39,6	47,9	49,5	50,8	46,9 Ba	2,3 b
SPT	--	--	--	--	63,5 A	--

Dentro de cada secção, médias (simples e sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

APÊNDICE F. Fração de P orgânico extraída com bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P orgânico extraído por bicarbonato de sódio 0,5 mol L ⁻¹					Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)				Média	
	0	2,5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
0 – 1 cm						
FNA	33,3 ^{NS} a	9,9 ^{NS} b	6,0 Bb	10,5 Cb	14,9	--
FNB	39,1 a	9,8 c	16,5 Abc	22,6 Bb	22,0	--
FNM	42,1 b	18,3 c	21,1 Ac	53,7 Aa	31,0	--
Média	36,2	12,7	14,5	28,9	<u>23,6 Ba</u>	<u>17,0b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>47,8 A</u>	--
1 – 2 cm						
FNA	5,1 ^{NS} b	14,7 Aa	13,7 Aa	12,5 Aa	11,5	--
FNB	5,3 ^{ns}	6,5 B	9,1 B	8,0 B	7,2	--
FNM	6,4 ^{ns}	8,4 B	7,7 B	9,3 AB	8,0	--
Média	5,6	9,9	10,2	9,9	<u>8,9 ^{NS}a</u>	<u>1,1 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>9,6</u>	--
2 – 3 cm						
FNA	20,1	16,9	4,2	21,8	15,7 ^{NS}	--
FNB	13,8	22,9	4,2	6,2	11,7	--
FNM	11,6	4,7	6,7	3,7	6,6	--
Média	15,1 ^{ns}	14,8	5,0	10,5	<u>11,4 ^{NSns}</u>	<u>8,1</u>
SPT	--	--	--	--	<u>15,4</u>	--
3 - 6 cm						
FNA	28,4 Aa	11,0 Bb	13,7 ^{NS} b	7,6 Bb	15,2	--
FNB	17,4 Bab	8,2 Bb	16,1 ab	19,7 Aa	15,4	--
FNM	14,6 Bb	21,4 Aab	23,4 ab	27,2 Aa	21,7	--
Média	20,1	13,5	17,7	18,2	<u>17,4 Ba</u>	<u>3,5 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>26,4 A</u>	--
6 – 10 cm						
FNA	12,3	19,4	15,8	15,9	15,8 AB	--
FNB	10,8	14,8	16,1	16,0	14,4 B	--
FNM	12,9	17,9	18,6	19,5	17,2 A	--
Média	11,9 a	17,3 a	16,8 a	17,1 a	<u>15,8 ^{NSns}</u>	<u>2,7</u>
SPT	--	--	--	--	12,9	--

Dentro de cada secção, médias (simples e sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

APÊNDICE G. Fração de P inorgânicos extraída com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P inorgânico extraído por hidróxido de sódio 0,1 mol L ⁻¹					Média	Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)						
	0	2,5	5	10			
	-----mg Kg ⁻¹ -----						
0 – 1 cm							
FNA	66,2 A ^{ns}	63,4 B	69,7 B	70,2 B	67,4	--	
FNB	57,6 ABb	78,5 Ba	79,9 Ba	55,2 Bb	67,8	--	
FNM	45,5 Bc	96,5 Ab	122,2 Aa	114,9 Aab	94,8	--	
Média	56,4	79,5	90,6	80,1	76,6 Ba	12,4 b	
SPT	--	--	--	--	2136,6 A	--	
1 – 2 cm							
FNA	62,6 A ^{ns}	61,1 ^{NS}	64,5 B	64,9 AB	63,3	--	
FNB	54,7 Bb	65,4 a	67,6 ABa	69,2 Aa	64,2	--	
FNM	54,1 Bc	65,2 b	70,6 Aa	61,6 Bb	62,9	--	
Média	57,1	63,9	67,6	65,2	63,5Ba	12,3 b	
SPT	--	--	--	--	97,3 A	--	
2 - 3 cm							
FNA	64,2 ^{NS ns}	63,2 B	66,4 B	68,6 B	65,6	--	
FNB	61,7 b	69,4 Aa	72,9 Aa	73,3 ABa	69,3	--	
FNM	59,8 b	68,9 Aa	70,2 ABa	75,0 Aa	68,5	--	
Média	61,9	67,2	69,8	72,3	67,8 Ba	10,3 b	
SPT	--	--	--	--	101,2 A	--	
3 – 6 cm							
FNA	64,3 ^{NS} b	75,0 ^{NS} a	79,6 ^{NS} a	78,0 ABa	74,2	--	
FNB	67,2 c	74,2 b	79,6 ab	83,0 Aa	76,0	--	
FNM	64,1 b	78,7 a	76,0 a	74,4 Ba	73,3	--	
Média	65,2	76,0	78,4	78,5	74,5 Ba	11,3 b	
SPT	--	--	--	--	99,4 A	--	
CV (%)							
6 – 10 cm							
FNA	77,8	73,8	75,7	76,0	75,8 ^{NS}	--	
FNB	77,2	74,1	79,2	77,4	76,9	--	
FNM	72,9	72,7	74,7	79,6	74,9	--	
Média	75,9 ab	73,5 b	76,5 ab	77,6 a	75,9 Ba	10,6 b	
SPT	--	--	--	--	96,5 A	--	

Dentro de cada secção, médias (simples e sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

APÊNDICE H. Fração de P orgânico extraída com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P orgânico extraído por hidróxido de sódio 0,1 mol L ⁻¹					Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)				Média	
	0	2.5	5	10		
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
0 – 1 cm						
FNA	296,6	72,0	83,5	64,0	129,0 AB	--
FNB	276,3	73,5	69,0	55,1	118,4 B	--
FNM	282,0	93,4	81,9	86,1	135,8 A	--
Média	284,9 a	79,6 b	78,1 b	68,4 b	<u>127,7 Ba</u>	<u>28,5 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>511,7 A</u>	--
1 – 2 cm						
FNA	38,9 ^{NS} a	12,3 ^{NS} b	15,5 ^{NS} b	10,6 Bb	19,3	--
FNB	33,8 a	20,3 b	13,6 b	16,5 ABb	21,1	--
FNM	29,5 a	17,7 b	21,6 b	21,7 Ab	22,6	--
Média	34,1	16,8	16,9	16,3	<u>21,0 Ba</u>	<u>0,3 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>45,3 A</u>	--
2 – 3 cm						
FNA	37,3	19,7	25,1	24,1	26,5 ^{NS}	--
FNB	44,7	20,9	21,9	29,2	29,1	--
FNM	38,5	23,4	22,9	27,1	27,9	--
Média	40,2 a	21,3 c	23,2 bc	26,7 b	<u>27,9 Ba</u>	<u>14,9 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>72,3 A</u>	--
3 – 6 cm						
FNA	31,9 ^{NS} a	20,5 ^{NS} b	34,7 Aa	24,9 ^{NS} ab	28,0	--
FNB	29,4 a	20,5 a	27,4 ABa	19,8 a	24,3	--
FNM	35,0 a	18,4 b	17,9 Bb	16,2 b	21,9	--
Média	32,1	19,8	26,7	20,3	<u>24,7 Ba</u>	<u>2,6 b</u>
SPT	--	--	--	--	<u>57,0 A</u>	--
6 – 10 cm						
FNA	34,9 Ba	19,7 ^{NS} b	21,9 ^{NS} b	19,1 ^{NS} b	23,9	--
FNB	39,7 Ba	19,8 b	20,5 b	23,5 b	25,9	--
FNM	47,6 Aa	22,0 b	21,7 b	22,1 b	28,4	--
Média	40,7	20,5	21,4	21,6 b	<u>26,0 Ba</u>	<u>0,0 b</u>
SPT	--	--	--	--	49,7 A	--

Dentro de cada secção, médias (simples e sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.

APÊNDICE I. Fração de P extraída com ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ nas diferentes camadas do solo em função das fontes fosfatadas e das proporções de SHs.

Fontes de P	P extraído por ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹					Média	Controle
	Dose de Substâncias Húmicas (%)						
	0	2.5	5	10			
	-----mg Kg ⁻¹ -----						
0 – 1 cm							
FNA	5789,9 Aab	4361,3 ^{NS} b	6647,5 Aa	6210,6 Aab	5752,3	--	
FNB	2439,1 B ^{NS}	4209,9	5493,2 B	2117,3 B	3564,9	--	
FNM	1195,8 Bb	4582,2 a	4180,1 ABa	6721,8 Aa	4170,0	--	
Média	3141,6	4384,5	5440,3	5016,6	<u>4495,7 Aa</u>	<u>0,4 b</u>	
SPT	--	--	--	--	<u>899,8 B</u>	--	
1 – 2 cm							
FNA	1,8	4,7	36,1	24,1	16,6 A	--	
FNB	2,1	2,7	2,9	2,9	2,6 B	--	
FNM	2,0	2,6	2,8	2,8	2,5 B	--	
Média	1,9 ^{NS}	3,3	13,8	9,9	<u>7,2 ^{NSns}</u>	<u>0,1</u>	
SPT	--	--	--	--	<u>1,8</u>	--	
CV (%)							
2 - 3 cm							
FNA	2,6 ^{NS} b	10,8 Aa	2,6 ^{NS} b	2,9 ^{NS} b	4,7	--	
FNB	2,7 ^{NS}	2,6 B	3,9	3,1	3,1	--	
FNM	2,5 ^{NS}	2,6 B	2,6	2,5	2,6	--	
Média	2,6	5,3	3,0	2,8	<u>3,5 ^{NS}a</u>	<u>0,1 b</u>	
SPT	--	--	--	--	<u>2,4</u>	--	
3 – 6 cm							
FNA	2,7 ^{NS}	2,8 B	3,0 ^{NS}	2,8 B	2,8	--	
FNB	2,9 ab	2,8 Bb	3,0 ab	3,3 Aa	3,0	--	
FNM	2,7 c	3,7 Aa	3,1 b	3,6 Aab	3,3	--	
Média	2,8	3,1	3,0	3,2	<u>3,0 Aa</u>	<u>0,3 b</u>	
SPT	--	--	--	--	<u>2,6 B</u>	--	
6 – 10 cm							
FNA	2,0 ^{NS} c	4,3 Aa	3,6 ^{NS} b	4,1 Ba	3,5	--	
FNB	2,2 c	4,0 ABb	3,9 b	4,5 Aa	3,7	--	
FNM	2,3 b	3,9 Ba	3,8 a	3,7 Ca	3,4	--	
Média	2,2	4,1	3,8	4,1	<u>3,5 Aa</u>	<u>0,3 b</u>	
SPT	--	--	--	--	<u>1,9 B</u>	--	
CV (%)							

Dentro de cada seção, médias (simples e sublinhadas) seguidas da mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

FNA=Fosfato natural de Araxá; FNB=Fosfato natural de Bayóvar; FNM=Fosfato natural de Marrocos; SPT=Superfosfato triplo; ns=não significativo.